

Œuvres complètes

de

WALTHÈRE SPRING

Walthère Spring

 Œuvres complètes

publiées par la

Société Chimique de Belgique

BRUXELLES
HAYEZ, imprimeur de l'Académie
Rue de Louvain, 112
—
1914



Walther Spring est mort le 17 juillet 1911, laissant une œuvre considérable, remarquable par son originalité et par la variété des domaines qu'elle a embrassés.

Cette œuvre, disséminée dans des périodiques divers, particulièrement dans les Bulletins de l'Académie royale de Belgique, à laquelle W. Spring a appartenu pendant trente-quatre ans, est peu accessible à bien des physiciens, des chimistes, des géologues qu'elle intéresse.

La Société chimique de Belgique, mue par la pensée pieuse d'honorer la mémoire de l'illustre défunt qu'elle comptait au nombre de ses membres d'honneur, et de diffuser chez ceux qui aiment la science ou qui furent les élèves et les admirateurs du Maître, la connaissance du monument scientifique qu'il a érigé, a décidé de réunir ses nombreuses publications et de les faire

réimprimer; elle a confié ce soin à un comité composé de MM. G. Charanne, L. Crismér et J. Wauters.

Les notes, mémoires et conférences, précédés d'une notice biographique, ont été groupés en chapitres distincts, formant une suite de monographies.

C'est un agréable devoir pour la Société chimique de Belgique d'exprimer ses remerciements à son éminent membre d'honneur M. E. Solvay, pour la collaboration généreuse qu'il a bien voulu accorder à cette publication.

WALTHÈRE SPRING, SA VIE ET SON ŒUVRE,

PAR L. CRISMER.

*Discours prononcé à la séance jubilaire solennelle de la Société chimique,
le 12 mai 1912.*

(*Bulletin de la Société chimique de Belgique*, t. XXVI, 1912, pp. 157-185.)

La Société chimique de Belgique m'a fait le grand honneur de me confier la mission pieuse de retracer dans ses grandes lignes, la vie et l'œuvre de son illustre et regretté membre d'honneur, W. Spring.

Elle avait espéré que cette séance solennelle serait rehaussée de la présence du Maître vénéré et lui fournirait l'occasion de l'entendre, de l'applaudir et de lui donner une vibrante manifestation de son admiration respectueuse; mais le destin en a décidé autrement. Lorsque en juillet dernier survint l'émouvante nouvelle de la mort de W. Spring, si inattendue, ce fut une vraie consternation pour ses amis, et un deuil pour le monde savant. Le Comité central de notre Société pensa qu'il ne pouvait mieux honorer la mémoire de l'illustre chimiste qu'en réunissant ses mémoires et en republant son œuvre.

Celle-ci est vaste et belle; je ne me propose pas d'en dégager toute la portée, mon savoir n'y suffirait pas; mais j'ai accepté le soin pieux auquel suffira, j'espère, ma respectueuse affection, de grouper les principaux mémoires, d'en extraire les conclusions essentielles et de laisser, autant que possible, W. Spring s'exprimer lui-même, en sa langue merveilleusement claire et imagée, sur les phénomènes de la physique, de la chimie, de la géologie, de l'hydrologie, qu'il a explorés avec une patience et une pénétration d'esprit admirables.

Walthère Spring est né à Liège le 6 mars 1848: son père, Antoine Spring, professeur à la Faculté de médecine de l'Université de cette ville, était originaire de Geroldbach, dans la Haute Bavière; il avait épousé, peu après son arrivée à Liège, la nièce du professeur von Ringseis, apparentée au Ministre des finances bavarois, Aschenbrenner.

Antoine Spring, auquel M. le professeur C. Vanlair, de Liège, a consacré une remarquable biographie, était un savant de premier ordre, doué d'une haute culture générale; il n'avait que 25 ans lorsque le ministre de Theux l'appela à occuper la chaire de physiologie humaine et d'anatomie générale à l'Université; il mourut en 1872, laissant une œuvre considérable, qui embrassait à la fois les divers domaines de la médecine, la botanique et l'anthropologie.

La jeunesse de Walthère Spring s'écoula donc dans une atmosphère de science austère et d'intenses labeurs. Enfant, il était, paraît-il, en société d'une timidité et d'une gaucherie qui faisaient le désespoir de ses parents. Il ne fut pas à l'école un prodige de précocité, un fort en thème; cela contrariait beaucoup son père, grand admirateur de l'antiquité classique. Par contre, si le jeune Spring manifesta peu de goût pour le latin et pour le grec, il s'assimila rapidement la langue wallonne, au contact de ses camarades d'école, et il se passionna pour les travaux manuels.

Il avait reçu en cadeau, à l'âge de 12 ans, un banc de menuisier; il acquit vite une grande adresse dans le travail du bois,

voire même en serrurerie. En même temps il s'intéressa à la physique et à la chimie; il préparait de petits appareils d'électrostatique, des bouteilles de Leyde, des poudres fulminantes. A l'âge de 16 ans, il se construisit une chambre photographique portative, correcte et soignée; il ne dut acheter, pour la compléter, que l'objectif.

Spring s'était accoutumé à une vie isolée, gagnant son atelier après les repas, et son père, très absorbé par son enseignement, ses travaux et sa clientèle médicale, n'était guère renseigné sur son fils que par les bulletins peu encourageants établissant le bilan médiocre de ses études.

L'illustre Stas, ami intime du père Spring et de la famille, avait pris le petit Walthère en affection; il le sermonnait bien un peu au sujet de ses études, mais il semblait avoir deviné ses capacités; ce fut lui probablement qui l'orienta plus tard vers la physique et la chimie. Stas avait gagné la confiance du jeune Spring, qui lui voua une grande reconnaissance et une vraie vénération; l'amitié de Stas fut pour Spring un des grands charmes de sa vie.

L'épreuve du graduat en lettres, où Spring échoua, fut pour son père une cause de désolation; le jeune homme se vit couper les vivres; il devait doubler sa classe d'athénée; il prit la résolution héroïque de demander à l'armurier Spirlet, avec les fils duquel il était lié, à pouvoir travailler dans ses ateliers, ce qui lui fut accordé. Il ne se trouva nullement dépayssé au milieu des gais ouvriers wallons; il connaissait leur langue à la perfection. Il apprit donc à rayer des canons de fusil et il acquit bientôt une telle maîtrise dans le métier, qu'il put rayer des canons pour armes de luxe et gagner d'assez gros salaires.

Toutefois il ne perdait pas de vue qu'il avait une revanche à prendre, et à la fin de l'année il passa, brillamment cette fois, l'examen d'entrée à l'école des mines de Liège et le graduat en lettres.

Nous sommes en 1866; cinq ans plus tard, après avoir accompli le cycle des études d'ingénieur des mines, Spring

obtenait une des premières places à l'examen final et il pouvait enfin réaliser son rêve de se vouer à l'étude expérimentale de la physique et de la chimie, sous la direction des maîtres les plus illustres.

En 1871, W. Spring se rendit à Bonn et se fit inscrire comme élève à l'Institut de chimie, que dirigeait l'illustre Kékulé; une pléiade de jeunes disciples yaidaient le maître à recueillir les fruits de ses idées géniales sur l'architecture moléculaire des corps organiques. En même temps Spring fréquenta l'Institut de physique du non moins illustre professeur Clausius, qui venait d'édifier aux mouvements moléculaires et à leurs relations avec la chaleur, ce bel édifice de la pensée qu'est la théorie cinétique des gaz.

A cette époque, notre pays n'était pas encore doté d'instituts outillés pour l'investigation scientifique; l'enseignement doctoral, tout au moins pour la physique et la chimie, formait surtout des érudits, mais non des chercheurs, capables de création. Profonde dut être l'émotion du jeune ingénieur Spring, lorsqu'il pénétra dans ce bel institut de Kékulé, espèce de serre chaude où éclosaient chaque jour des corps nouveaux, des phénomènes nouveaux, sur le sol fertile de l'expérience, fécondé par les théories du maître. Dans cette bienfaisante atmosphère, l'intelligence devait acquérir rapidement une sorte de puberté, de faculté intuitive et créatrice; le coude à coude journalier du maître et des camarades de toutes nationalités, l'influence des longues recherches, avec l'enthousiasme des succès et les résignations aux échecs, initiaient le disciple à la foi et à la conscience scientifiques.

Mais si les recherches de synthèse et d'analyse organiques si propices au développement des facultés d'intuition et d'imagination, durent laisser une empreinte profonde sur l'esprit du jeune W. Spring, les travaux de physique à l'Institut de Clausius complétèrent harmonieusement son éducation, en le pliant à la discipline sévère des patientes mesures sériees et à la détermination des limites d'erreurs.

Toute l'œuvre de W. Spring sera empreinte de deux qualités maîtresses : imagination claire et féconde, et exactitude minutieuse.

Elle débuta en 1873 par un travail sur les acides polythioniques, à l'étude desquels Spring appliqua les lumineuses méthodes de figuration architecturale de la chimie organique. Et lorsque, quatre ans plus tard, l'Académie de Belgique lui ouvrit ses portes, le jeune savant pouvait être fier, à juste titre, de sa brillante productivité scientifique ; elle s'était révélée, non par de timides essais sur des sujets secondaires, mais elle avait abordé, du coup, les grands problèmes à l'ordre du jour.

Toute une série de recherches, continuant son premier travail sur les acides polythioniques et sur les acides du soufre, ainsi que des travaux sur les acides oxygénés du chlore, sont institués en vue d'élucider la structure moléculaire de ces corps et de résoudre la question si controversée alors de la constance ou de la variabilité de la valence des éléments.

Ses recherches sur *la dilatation et la chaleur spécifique des alliages fusibles et leurs rapports avec la loi de capacité des atomes des corps simples et composés pour la chaleur*, abordent la loi de Dulong et Petit ; elles s'efforcent d'interpréter les exceptions qui préoccupaient les esprits ; elles montrent que les variations de la capacité calorifique avec la température sont plutôt dues aux variations de volume qui accompagnent les variations de température ; elles suivent ces variations de volume, et diminuent lorsque, malgré l'accroissement de la température, le volume diminue lui-même.

Plus tard, Van 't Hoff, en rappelant ces patientes recherches de Spring, dans ses leçons de chimie physique, en prolongea l'interprétation et la portée, en établissant que ce sont les éléments à volumes atomiques les plus petits qui ont les chaleurs atomiques les plus basses, et que les facteurs qui font varier ce volume influent, en même temps et dans le même sens, sur la chaleur atomique.

L'année même où Spring publiait ses laborieuses études, il

déposait à l'Académie un pli cacheté, bientôt suivi de deux importants mémoires, l'un intitulé : *Sur le développement de l'électricité statique*, l'autre : *Sur l'écoulement du mercure par les tubes capillaires et des phénomènes électriques qui l'accompagnent*.

Spring y établissait, par des expériences aussi nombreuses qu'ingénieuses, et à l'aide d'electromètres très sensibles de son invention, que tout changement dans l'énergie attractive est accompagné d'un changement de l'état électrique des corps, que toute modification de tension dans un corps, toute rupture d'adhérence, toute modification de surface, s'accuse par un état électrique.

Le frotement, qui n'est qu'un arrachement continu de deux corps en contact, est générateur d'électricité et de chaleur; l'écoulement du mercure par des tubes capillaires électrise les gouttelettes qui se détachent, et l'on peut favoriser ou contrarier cet écoulement en faisant intervenir une électrisation de même signe que celle des gouttes, ou de signe contraire.

Ce mémoire abonde en considérations intéressantes et souligne les relations que pourraient avoir ces phénomènes avec les catalyses produites par les corps à conduits capillaires.

La même année, en 1876, Spring fut chargé d'un cours de physique mathématique à l'Université de Liège; mais l'année suivante il abandonna ce cours pour occuper la chaire de chimie organique, devenue vacante par le départ du professeur L. de Koninck, arrivé à l'éméritat.

Le 1^{er} mars 1877, devant un auditoire nombreux et recueilli, W. Spring inaugura son enseignement par un discours sur les méthodes scientifiques et sur la signification des théories dans les sciences inductives.

L'impression fut profonde. En un langage d'une élévation et d'une clarté remarquables, le jeune savant démarqua les différences qui séparent les sciences mathématiques qui, par déduction, descendent des causes à leurs effets, des sciences expérimentales qui, par induction, tendent à dévoiler les causes, à partir des effets, en créant des théories. Nous sommes, ne

l'oubliouïs pas, à une époque où les succès de la chimie organique étonnaient le monde, et où la chimie physique moderne n'existaït pas. . . .

Commentant le passage d'une lettre que Stas lui écrivait : « les idées qui nous guident, je les compare aux échafaudages qu'on élève quand on bâtit, mais qu'on s'empresse de jeter bas quand l'édifice est élevé. Ne trouvez-vous pas le monument plus beau lorsqu'il est débarrassé de tout l'attirail qui a servi à le construire ? »

Spring ajoutait : « Cette idée, Messieurs, est belle et juste; nous la continuerons en disant que comme l'édifice scientifique se distingue par cela même qu'il n'est pas achevé, il faut bien se garder de jeter bas, dès à présent, l'échafaudage qui l'entoure. Il faut au contraire travailler tout autant à grandir ce dernier qu'à accumuler les pierres de l'édifice. Il y a plus : de même que l'échafaudage doit dépasser toujours le bâtiment en hauteur, pour atteindre son but, de même aussi les théories peuvent dépasser un peu le fait ».

Après s'être plaint du peu d'estime accordée à la chimie par les philosophes, parce que c'est la science qu'ils connaissent le moins, Spring en imputait la faute aux chimistes prévaricateurs, qui ont réussi à faire croire au monde que la science se résumait dans leurs pratiques.

« Ce sont là, disait-il, les vendeurs du temple qu'il faut chasser. »

Puis, insistant de nouveau sur l'importance des théories, il finissait ainsi son discours :

« Loin de nous effrayer de la mutabilité des théories, nous saurons les modifier, sans regret, lorsqu'une découverte nouvelle nous en montrera la nécessité. Nous ne verrons pas dans le changement que subissent les théories chimiques une marque de faiblesse, nous y trouverons au contraire la manifestation de la vie; une science inductive dont les théories ne changent plus est une science stagnante. Nous montrerons ainsi que la chimie est une science qui par la grandeur de ses aspirations et la

noblesse de ses vues ne le cède pas aux autres, et qu'au contraire, si on veut la juger en se plaçant au point de vue des services qu'elle a rendus et qu'elle rendra encore à la philosophie naturelle, elle partage le premier rang avec sa sœur ainée, la physique. »

La physionomie de Spring, grave et belle, ses yeux un peu exorbités, sa voix à la fois mâle, douce et persuasive, son front élevé donnaient à sa personne un caractère d'élévation et de noblesse. Il apparut à ses auditeurs charmés comme un jeune prêtre à la foi ardente, officiant dans le temple de la Science; mais l'idéal du prêtre s'annonçait combatif et plein de menaces pour les fausses idoles!

Le discours de Spring esquisse le programme de toute sa vie professorale et scientifique; elle sera vouée au culte de la Science, à la recherche probe et désintéressée, mais elle sera marquée aussi, dans le domaine de la vie privée comme dans celui de la vie publique, par une complète intransigeance sur le terrain des principes qu'il s'est tracés.

En 1880, le cours de chimie minérale, délaissé par le professeur Chadelon, fut adjoint à son cours de chimie organique, et Spring supporta seul, jusqu'à sa mort, le lourd fardeau de tout l'enseignement de la chimie générale; à aucun moment cet enseignement ne perdit ce caractère d'apostolat élevé qu'il avait su lui imprimer, et qui a laissé chez tous ses élèves un inoubliable souvenir de clarté, de grandeur et de beauté.

Une modeste installation provisoire, où pouvaient travailler quelques élèves, lui fut accordée pour lui permettre de continuer ses recherches personnelles et d'organiser les travaux de doctorat que la loi venait d'introduire dans les programmes.

C'est là qu'il commença, entre autres nombreux travaux que je ne puis même effleurer ici, ses mémorables recherches sur les hautes pressions, vrai poème scientifique dédié à la vie minérale, aux obscurs mouvements dont les solides sont le siège, à la genèse des roches, à leurs déformations physiques et

chimiques, à la production de la texture schisteuse. Et ce vaste monument scientifique, d'une si remarquable unité, a été édifié à l'aide de l'échafaudage théorique le plus simple!

« Quand nous pulvérisons un corps, dit-il, faisons-nous autre chose que séparer des molécules qui étaient unies? Il est évident que dans une pulvérisation mécanique, c'est-à-dire réelle, ce sont des monceaux de molécules que nous détachons d'autres monceaux. Il n'importe : c'est là simplement une imperfection mécanique de laquelle on ne peut rien arguer quant au principe; et nous devons nous rendre à cette considération que si nos moyens nous le permettaient, nous pourrions gazéifier un corps par la pulvérisation.

» Ceci admis, il devient à peine nécessaire de faire remarquer que si nous plaçons de nouveau des amas de molécules dans leurs sphères d'action, elles se lieront et que, de cette manière, un paquet de poudre pourra devenir un bloc solide. »

En effet, comprimées dans un cylindre creux à l'aide d'un piston auquel un levier chargé de poids pouvait donner une pression allant de 6,000 à 10,000 et 20,000 atmosphères, les poudres des corps les plus divers, métaux, métalloïdes, oxydes, sulfures, il y en avait quatre-vingt-trois, se convertirent en blocs homogènes, plus durs et plus résistants qu'ils ne l'eussent été s'ils avaient été produits par la fusion; quelques-uns se montrèrent simplement agglomérés; quelques autres ne manifestèrent pas de changement appréciable.

Les particules solides s'étaient donc soudées l'une à l'autre comme le feraient des gouttelettes liquides mises en contact. La mobilité des molécules gazeuses et liquides se prolonge donc à l'état solide.

Spring montra que, sous l'action de hautes pressions, des alliages se forment à partir des métaux constituants, que des réactions chimiques s'effectuent, que des composés chimiques se décomposent, que des sels solides mélangés diffusent l'un dans l'autre et donnent lieu à des équilibres chimiques, comme ils le font quand ils sont en solution.

..Et toutes ces transformations s'effectuent d'autant plus aisément qu'elles sont accompagnées d'une diminution de volume plus grande : la matière tend à prendre la disposition atomique qui l'oblige au minimum d'effort ou de lutte contre les forces extérieures ; elle s'adapte aux conditions dans lesquelles elle se trouve.

C'est, exprimé en langue vulgaire, le principe de Le Chatelier, relatif aux déplacements des équilibres sous l'action des variations de pression à température constante.

Spring tira de ses expériences, dès le début, d'importantes conséquences relatives à la géologie.

Dans son compresseur, de la houille grasse ou maigre se souda, sous une pression de 6,000 atmosphères, en un bloc solide, brillant, qui sous cette pression se moula avec une extrême facilité. Ainsi la houille, si cassante dans les conditions ordinaires, devient plastique sous une pression suffisante, et l'on comprend bien comment les plis des terrains anciens ont pu se faire.

De la tourbe hollandaise et de la tourbe des environs de Spa, présentant encore beaucoup de vestiges végétaux, se sont transformées, sous une pression de 6,000 atmosphères, en un bloc noir brillant, dur, ayant tout l'aspect physique de la houille. La cassure des bords de ces blocs présentait même, au microscope, l'allure feuillettée de la houille.

La texture organisée avait entièrement disparu. Enfin, sous cette pression de 6,000 atmosphères, la tourbe est plastique et s'écoule dans les fentes du compresseur.

La ressemblance physique de ce produit avec la houille était telle, que toutes les personnes auxquelles il fut montré, sans les prévenir de l'origine, l'ont pris pour un fragment de houille.

Des morceaux de ces blocs, chauffés en vase clos, se convertirent en coke gris compact, à éclat métallique imparfait, ne différant en rien du coke dérivé de la houille.

Ces résultats montrent, conclut Spring, que la pression n'a pas dû être étrangère à la formation de la houille dans la

nature; que cette formation repose très probablement sur un changement des substances végétales en tourbe, par la fermentation sous l'eau; puis en un changement de la tourbe en houille, sous l'action de la pression, sans qu'il faille recourir à une élévation de température de 200 à 300°, à laquelle il est infinitéimement probable que la Terre n'a pas été soumise depuis l'époque houillère.

Spring reconnaît, dès le début, que la compression des dépôts sédimentaires n'avait pu, seule, causer la solidification de nos roches; c'est que la plasticité et la malléabilité font défaut aux matières premières; n'avait-il pas remarqué dans ses expériences que certaines substances, comme le charbon, l'argile sèche, le carbonate de calcium sec, ne se soudent pas en blocs au compresseur?

Mais de telles substances peuvent se souder quand on les mouille, et l'investigation de ce champ nouveau révéla :

1^o Que les substances insolubles dans l'eau, tels les métaux, ne se soudent plus, ou ne se soudent que très imparfaitement, quand on les comprime mouillées;

2^o Que les substances mouillées et dont la solubilité dans l'eau va en augmentant quand croît la pression, ont leurs grains cimentés par les cristaux qui se forment lors de la détente. Ainsi du carbonate de cuivre mouillé donne un bloc, recouvert d'un enduit vitreux, vert de malachite;

3^o Que les substances mouillées, dont la solubilité diminue lorsque croît la pression, ne présentent pas de tendance à se souder.

Dès lors il est permis de supposer que les grains de sable de nos grès, ou les cailloux roulés de nos poudingues, se sont enduits d'une solution sursaturée d'acide silicique par l'action de la pression et que cette solution a fourni le ciment nécessaire à la solidification.

Il semble qu'il en est bien ainsi, car des blocs de grès ou de poudingue macérés dans une solution de potasse, qui dissout l'acide silicique, se sont désagrégés avec une rapidité plus ou

moins grande, selon leur nature. Les grès de formation relativement récente, tels les grès tertiaires (landeniens), n'ont demandé que quelques semaines pour se désagréger, tandis que les grès plus anciens, les psammites, les poudingues, ont offert une résistance bien plus grande aux alcalis, sans doute à raison de cette circonstance que l'acide silicique qui cimentait les grains est passé chez eux à l'état quartzeux, réfractaire à la solution de potasse.

Mais il est des roches compactes qui n'ont jamais eu à supporter les pressions énormes mises en jeu; on peut citer à cet égard les grès tertiaires, qui sont, de l'avis des géologues, des formations superficielles n'ayant pas eu à supporter des charges bien considérables.

Spring pensa qu'une solution d'acide silicique colloïdale, traversant par simple infiltration une masse sableuse, est en état de la cimenter. L'acide silicique colloidal soumis à la dessiccation spontanée, lente, devient une masse vitreuse d'une grande dureté.

Spring essaya donc de coller du sable à lui-même au moyen d'une solution de cet acide; mais les pâtes qu'il prépara et abandonna à la dessiccation ne s'agglomérèrent point et se craquelèrent tout simplement par suite de la contraction énorme que subit l'acide silicique en se desséchant; une pression légère et continue fut exercée sur les grains pour les obliger à suivre le retrait de l'acide; il en résulta des solides imitant assez bien les grès récents.

La solidification des roches calcareuses peut également être ramenée à un procédé analogue; les débris de coquilles imprégnées d'une solution de carbonate de calcium d'autant plus concentrée que la pression était plus grande, ont pu se souder à la faveur du départ de l'anhydride carbonique par diffusion dans l'atmosphère, et de la cristallisation lente du sel calcaire primitivement dissous.

Spring s'est aussi demandé si la soudure des solides secs : métaux, sels, n'était pas la conséquence du pétrissage inévitable

produit par la compression, plutôt que celle d'une dissolution solide; il suffisait, pour contrôler ces idées, d'éliminer la compression des essais et de s'assurer si des solides se soudent encore lorsqu'on a pris toutes les précautions voulues pour réaliser leur contact physique parfait, par simple superposition.

A cette fin, Spring dressa, au tour de précision, des cylindres de différents métaux : or, platine, argent, cuivre, zinc, etc.; les sections parfaitement planes de ces cylindres furent appliquées l'une sur l'autre sans autre pression que celle résultant du poids des matières.

Les couples métalliques furent chauffés dans une étuve, afin de hâter la diffusion et d'abréger les expériences; toutefois la température fut maintenue beaucoup au-dessous du point de fusion des métaux; par exemple pour le platine, elle fut de 1000° inférieure à ce point; la durée de contact fut de trois à douze heures, suivant la dureté du métal. Le résultat fut surprenant: les pièces de métaux de même espèce étaient soudées au point de ne plus former qu'une masse sans joint visible. Les cylindres de métaux différents s'étaient alliés dans la région de contact, l'étain et l'aluminium, l'étain et le cuivre, l'antimoine et le cuivre ayant formé des couches de bronzes, ou d'alliages à couleur caractéristique; seuls des couples de métaux n'ayant pas la faculté de se dissoudre, tels que le zinc et le plomb, le zinc et le bismuth, ne montraient qu'un commencement de liaison sans solidité.

Mais si les métaux manifestent une telle mobilité moléculaire, on devait s'attendre à ce que, comme les liquides, mais dans une mesure moindre sans doute, ils se vaporisent, surtout si on accélère les mouvements moléculaires en élevant un peu leurs températures.

En effet, deux cylindres, l'un de cuivre, l'autre de zinc, dans lesquels avait été forée une cavité dont les bords étaient séparés par une rondelle de mica, furent chauffés légèrement à l'étuve. Après quelques heures il s'était formé du laiton jaune dans la cavité rouge du cuivre, tandis que dans la cavité du zinc

s'était déjà déposé manifestement du cuivre. Il y avait donc eu l'évaporation des deux métaux.

Ces expériences d'une conception si simple, mais d'une réalisation si difficile, mettaient élégamment en évidence les phénomènes de dissolutions solides qui acquirent une grande importance plus tard, en chimie physique.

Il n'eût été pas sans intérêt de rappeler ici que certains résultats obtenus par Spring dans ses travaux antérieurs, furent contestés à Paris par Friedel, Jannetaz, Neel et Clermont.

A la vérité MM Jannetaz, Neel et Clermont, au lieu d'employer des limailles de métaux chimiquement propres, avaient utilisé des poudres de métaux employées comme couleur en peinture, et tandis que Spring, dans ses expériences, éliminait l'air intercalé entre les grains soumis à la compression, en effectuant celle-ci dans le vide, ses contradicteurs opéraient sans prendre ce soin.

Spring, très ému par ces contestations, se rendit à Paris en emportant son compresseur, et il répéta ses expériences les plus typiques dans le laboratoire de M. Friedel, en présence d'une commission dont faisaient partie MM. Le Chatelier, Rigoux, Roux et Winssinger. La réfutation des critiques fut décisive.

Mais des doutes furent exprimés au sujet du rôle de la pression dans les phénomènes de soudure ; certains contradicteurs croyaient pouvoir attribuer l'agglutination à une fusion des grains, à leur surface, fusion due à l'élévation de température provoquée par la compression. La réponse de Spring fut péremptoire et jolie. Il comprima une substance appelée phorone, dont le point de fusion est de 28°, en plaçant au-dessus de la substance une ballette de plomb. Celle-ci fut retrouvée à sa place au-dessus du bloc solide de phorone ; si la matière avait fondu, la ballette de plomb aurait dû tomber au fond du cylindre, ce qui n'eut pas lieu. Il comprima ensuite à plus de 10,000 atmosphères de la poudre à canon, qui ne s'enflamma pas.

Le champ exploré par Spring n'avait cependant pas encore

livré tous ses secrets ; d'extraordinaires surprises allaient se produire.

Dès 1883, Spring avait observé que les corps chimiquement définis, soumis aux expériences, lorsqu'ils avaient atteint une certaine diminution permanente de volume due à la disparition des vides et des craquelures, se condensaient bien encore pendant l'exercice de la pression, mais ils revenaient ensuite à leur volume primitif, sitôt qu'e la pression venait à cesser ; ils se comportaient donc comme les gaz et les liquides.

Toutefois, Spring avait constaté que pour quatre substances, savoir le plomb, le zinc, le sulfate d'ammonium et l'alun, le volume avait augmenté à la suite de la compression, dans une mesure faible, il est vrai, mais plus grande cependant que les erreurs possibles d'observation.

Ce résultat paraissait paradoxal, et Stas, auquel le travail fut communiqué, eut la pensée qu'il s'agissait d'erreurs accidentelles, qu'il serait sage de supprimer. Mais Spring, qui était d'une rare probité scientifique, publia ses résultats, laissant à l'avenir le soin de décider si ces irrégularités avaient de l'importance ou si elles étaient dues à des accidents.

Huit ans plus tard, en 1901, Kahlbaum, à Bâle, vint confirmer, en les généralisant, les observations de Spring. Des métaux soumis à de hautes pressions hydrostatiques révélèrent une diminution de volume jusqu'à des pressions de 10,000 atmosphères, puis ils se dilatèrent pour des pressions plus élevées. Il restait toutefois des points à élucider, et à la suite d'une entente intervenue entre Spring et Kahlbaum, la continuation de ces curieuses études fut partagée entre les deux savants.

Spring, avec l'extraordinaire pénétration d'esprit qui le caractérisait, avait remarqué que, dans les expériences de Kahlbaum comme dans les siennes, les substances portaient la trace d'une altération profonde de leur forme.

Il se demanda si la cause de l'accroissement de volume, accusé par une diminution de la densité, ne devait pas être recherchée dans le fait même de la déformation. Il eut la pensée

que les corps, pendant leur déformation, devaient fonctionner à la manière des liquides, qu'ils devaient adopter un arrangement moléculaire dans lequel le frottement serait plus petit.

Mais alors il devra y avoir accroissement de volume dans tous les cas, et ce sont les plus fréquents, où les corps occupent un volume plus grand à l'état liquide qu'à l'état solide, et dans les cas opposés, plus rares, le résultat de la compression se traduira par une diminution de volume.

L'expérience vérifia complètement ces vues. Les métaux qui appartiennent à la première catégorie accusèrent un accroissement de volume. Le bismuth, qui appartient à la seconde, donna des fils de densité plus grande, c'est-à-dire de volume moindre, que le métal primitif.

Les expériences étaient réalisées dans un compresseur muni d'une ouverture permettant aux métaux de fluier. Les métaux qui se déformèrent et fluèrent accusèrent un changement de densité de même signe que celui qu'eût provoqué leur fusion.

Van 't Hoff, en soulignant dans ses *Leçons de chimie physique* l'importance de ces travaux de Spring sur les hautes pressions, les interprète en considérant que Spring a probablement dépassé, dans ses expériences, la limite du domaine où les phases solides et liquides peuvent coexister, et atteint une région où ces deux états se confondent en un état pâteux. Spring aurait réalisé le point critique des systèmes solide-liquide.

Mais Spring ne s'en tint pas là : il montra que des composés chimiques qui se forment par la réaction d'un solide et d'un liquide, avec diminution de volume, tels les sulfates acides de lithium, de sodium et d'autres, qui s'obtiennent par la combinaison de l'acide sulfurique aux sulfates neutres, se déforment dans le compresseur, avec accroissement de volume, en laissant fuier de l'acide sulfurique mélangé de sel solide, par l'orifice du compresseur.

Les phosphates acides donnèrent lieu plus tard à des constatations semblables, mais moins nettes.

Cette décomposition de corps solides par voie de laminage ou d'écoulement, à la température ordinaire, peut nous éclairer sur certains phénomènes de métamorphisme fréquemment observés en géologie, et pour l'explication desquels on a été obligé de recourir à l'hypothèse, souvent peu probable, d'une élévation locale de la température.

L'explication de la fissilité des phyllades et de la schistosité de certaines roches restait obscure et très controversée. Elle s'éclaira d'une lumière inattendue, grâce aux travaux du Maître génial. La texture feuilletee de certaines roches ne pouvait être attribuée, selon Spring, à la seule pression exercée sur les terrains de sédiment, au cours des temps géologiques.

Si l'on comprime une poudre quelconque bien homogène, on n'obtient qu'un conglomérat plus ou moins solide, ou plus ou moins friable, sans qu'une division en feuillets apparaisse d'une manière évidente. Mais il en est autrement quand la poudre manque d'homogénéité.

La formation des feuillets des schistes ou des phyllades n'est pas due essentiellement à la pression, mais à une succession de compositions différentes de la roche dès l'époque de sa formation, succession se répétant pour ainsi dire indéfiniment dans toute l'épaisseur de la masse.

Or, Spring venait de découvrir que des eaux renfermant des matières organiques, dites humiques, telles les eaux noires des Fagnes, mêlées à des eaux renfermant de l'hydrate ferrique ou aluminique, laissent précipiter leurs matières humiques combinées à l'oxyde ferrique ou aluminique sous l'influence de la lumière solaire, tandis que dans l'obscurité leur dépôt était nul ou à peu près.

D'après cette observation, le sédiment formé au fond d'une masse d'eau calme doit varier continuellement le jour et la nuit.

Après l'insolation, la proportion des matières humiques atteignant le fond de l'eau doit être plus forte ; après un temps d'obscurité, elle doit être au contraire plus faible ; or on sait

qu'il suffit de la présence d'une feuille fossilifiée pour provoquer le clivage de la roche à l'endroit où le végétal a été emprisonné dans les temps primitifs; il est donc admissible que des accumulations alternatives de matières humiques et de matières terreuses puissent produire, sous l'influence des agents de solidification qui ont opéré par la suite, des masses rocheuses à surfaces de clivage parallèles, comme on en observe dans les ardoises et dans les schistes; chaque feuillet ultime d'une ardoise correspondrait, dans cette manière de voir, à une alternance de jour et de nuit.

Si cette théorie est vraie, il faut que la surface de clivage des phyllades diffère de la composition de la masse, lorsque les substances organiques n'ont pas disparu par oxydation.

C'est ce que révéla l'analyse d'un bloc de phyllade revinien noir des environs de Spa.

Les sédiments ayant donné naissance à ces phyllades étaient donc hétérogènes et formés par des couches de constitutions différentes.

Mais le dépôt des matières humiques ayant dû avoir lieu parallèlement au plan de l'eau, la direction de la schistosité devait se trouver toujours parallèle à la stratification, tandis qu'elle paraît en être indépendante.

Une question fondamentale restait donc ouverte; Spring lui a donné l'élegant et simple réponse que voici :

Il a constitué, dans une cuvette, des dépôts alternatifs d'argile et de matières humiques, introduites par de l'eau des tourbières; la masse feuilletée ainsi obtenue a été soumise à la compression entre des plateaux et s'est étalée en conservant tous ses feuillets; elle a fourni un produit clivable, imitant très bien la texture des schistes.

Dans un compresseur muni d'une fente, il a passé par la fente une bande d'argile schisteuse, dans laquelle la direction des feuillets se trouvait parallèle à celle du mouvement et, par conséquent, perpendiculaire à la direction qui leur avait été donnée à l'origine.

Cette expérience a été répétée avec des lames de plomb graissées et superposées : elle a conduit au même résultat. •

Enfin, Spring a montré qu'à certaine concentration, l'eau peut fonctionner à la manière des substances humiques, vis-à-vis de l'argile, et provoquer un écoulement de feuillets ; ceux-ci se détachent facilement l'un de l'autre et font voir d'une manière remarquable les surfaces de glissement, luisantes, d'aspect onctueux, que l'on observe si fréquemment dans les schistes naturels.

Mais on citait, comme preuve de la production de la schistosité par la compression seule, que les métaux étirés ou laminés, notamment le fer, prenaient une texture fibreuse assimilable à la schistosité.

Il importait donc, ainsi pensait Spring, de s'assurer si, également ici, n'intervenait pas un défaut d'homogénéité dans le métal, comme cause principale du phénomène.

A cet effet, Spring soumit des fragments de fer fibreux à l'action du chlore, à une température suffisant, au juste, à l'élimination du chlorure ferrique par volatilisation. Il obtint après le départ du fer, comme résidu, un squelette siliceux d'une ténuité extrême, reproduisant fidèlement la texture fibreuse du métal.

Un examen à la loupe ne laissa subsister aucun doute sur le fait que les soi-disant fibres du métal étaient engagées dans un réseau de scories. Les fibres ne sont donc pas le résultat immédiat de l'étirage ou du laminage du métal, mais elles sont un accident dû à un défaut d'homogénéité de la masse travaillée.

Il est facile de vérifier cette conclusion : si l'on comprime de la râpure de plomb imprégnée d'huile pour rompre le contact du plomb au plomb, il se forme un long fil de plomb, fibreux dans toute sa longueur, et qui, ployé, s'effiloche avec facilité. Chaque grain de plomb s'est donc étiré en passant par l'orifice du cylindre, comme dans une filière, mais, n'ayant pu se souder à ses voisins par suite de l'interposition de l'huile, il est resté

détaché, de sorte que l'ensemble du fil reproduit réellement la texture fibreuse.

Spring n'oublia pas l'importance que le temps pouvait acquérir dans les phénomènes géologiques. Il signale, entre autres expériences, que de la craie sénobiennne complètement blanchie et sèche, comprimée à 6000 ou 7000 atmosphères, donna, après quelques instants, un agglomérat imparfait; mais, emprisonnée pendant dix-sept ans dans l'appareil dont l'écrout fut serré à refus, et qui dut être scié en deux, elle révéla une cassure conchoïdale de calcaire lithographique et, à la périphérie surtout, une dureté proche de celle du marbre. La partie périphérique, entièrement lisse, se montra constituée de grains transparents qui, à l'endroit des cassures, présentaient comme des surfaces de clivage.

Si je signale encore, sans pouvoir m'y arrêter, quelques travaux bien intéressants pourtant : *Pourquoi les rails en service se rouillent-ils moins vite que les rails en repos?* son essai d'une *Méthode nouvelle pour déterminer l'époque relative du plissement des couches d'un terrain*, sa note *Sur la véritable origine de la différence des densités d'une couche de calcaire dans les parties concaves et dans les parties convexes d'un même pli*, sa *Contribution à l'étude de la formation de la houille, par la détermination du carbone et de l'hydrogène dans les schistes houillers*, *Sur la cause de la fétidité de certains calcaires*, j'aurai, je pense, esquissé dans ses grandes lignes le beau monument que Spring a élevé à la mécanochimie et à la géologie, avec une patience, une ingéniosité, une habileté et une probité expérimentales réellement admirables. Chez Spring, les méthodes synthétiques et analytiques se donnent continuellement la main; il met un soin scrupuleux à soumettre à un contrôle et à une critique sévères ses découvertes expérimentales. A côté de la fleur qu'il vient de cueillir, il sait toujours en faire éclore d'autres; presque aucun de ses mémoires ne se termine sans l'énoncé du programme des recherches qui doivent les prolonger.

Et sa pensée réellement géniale donne un caractère épique au fait le plus banal, dès qu'elle l'effleure. Je voudrais en citer une collection d'exemples, mais il me reste encore beaucoup à dire et j'ai hâte, après vous avoir entretenus du long poème que Spring a consacré à la vie des solides, de vous faire connaître cet autre poème qu'il a dédié au monde liquide et au mystère de la coloration des eaux.

Cette œuvre, empreinte également d'une remarquable unité, débute par un mémoire sur la couleur des eaux. A cette époque (1883), Tyndall expliquait le bleu du firmament et le bleu de certaines eaux par une réflexion des rayons les plus réfrangibles, les rayons bleus de la lumière, sur de très petites particules en suspension, soit dans l'air, soit dans les eaux. La question de savoir si l'eau pure était un corps incolore ou ayant une couleur propre, était très controversée, et par conséquent ouverte.

Spring démontra, en examinant de l'eau bien pure dans des tubes de 4, 5 et jusque 26 mètres de longueur, que l'eau vue sous une couche suffisamment épaisse est d'un beau bleu : c'est sa couleur propre.

Mais les nuances vertes peuvent se produire dans l'eau, à la suite de la diffraction de la lumière sur les particules colloïdales en suspension dans ce liquide, particules qui laissent passer les rayons peu réfrangibles, rouges et jaunes ; de sorte que ceux-ci, pénétrant dans l'œil avec le bleu de l'eau, s'ils ne sont pas complètement éteints par celui-ci, y provoquent la sensation de vert.

Et cela en dehors de la présence de toute matière colorante, minérale ou organique ; mais si les particules en suspension ont une couleur propre, tels l'hydrate ferrique, les matières humiques, celle-ci viendra se marier à la couleur de l'eau et produira tous les tons de jaune, brun et même de noir des eaux des Fagnes.

On sait depuis longtemps qu'un faisceau lumineux intense rend visibles les poussières atmosphériques répandues dans l'air

bien limpide cependant ; celles-ci s'illuminent en quelque sorte et circulent comme des points brillants dans le faisceau lumineux. Si les grains de poussières sont ultramicroscopiques, le rayon lumineux les découvre encore, mais l'aspect du phénomène est différent : au lieu de particules s'agitant en tous sens, on ne voit plus que la trace tranquille de la lumière, et l'air apparaît comme lumineux par lui-même.

Par des expériences restées célèbres, Tyndall montra que cette illumination de l'air est due à la présence de corpuscules de solides organiques ; si l'on place un tisonnier rougi sous le faisceau lumineux, l'illumination cesse en cet endroit, par suite de la suppression, par combustion, des grains de poussières. L'air devient en cet endroit optiquement vide.

Or, les eaux naturelles, l'eau distillée des laboratoires, même filtrée, traversées par un faisceau lumineux intense, présentent les mêmes phénomènes que l'air ; leur illumination devait être attribuée, selon Tyndall et Soret, à la présence de corpuscules en suspension ; l'éminent physicien de Genève avait même signalé la difficulté, sinon l'impossibilité, d'obtenir de l'eau absolument privée de corpuscules en suspension.

C'est à Spring qu'il appartenait de résoudre le problème.

En soumettant à l'action d'un courant électrique une solution tenant en suspension de la silice ou de l'hydrate ferrique et placée dans un tube en U, il remarqua que la silice se rassemblait à la cathode, tandis qu'au pôle positif, à l'anode, le liquide était devenu complètement limpide. Plaçant alors la branche anodique du tube en U dans le rayon condensé de la lumière électrique, Spring ne put constater aucune trace d'illumination. L'air poussiéreux, à l'extérieur, s'illumina de manière à laisser voir nettement le cône lumineux ; mais celui-ci s'interrompait brusquement, comme s'il était coupé, à l'endroit où il entrait dans le tube, pour reparaître, sans altération, à sa sortie.

Spring pensa que l'enveloppement des corpuscules et la clarification de l'eau étaient moins dus à l'action du courant électrique qu'au collage des corpuscules par le dépôt du trouble colloïdal,

et, en effet, des expériences directes démontrent que les substances ou les précipités colloïdaux ont la propriété, en vase clos, de priver l'eau de ses corpuscules et de la rendre optiquement vide; une telle eau ne s'illumine plus lors du passage du faisceau de lumière.

Spring examina au microscope, puis à la loupe, pour mieux les suivre, les points brillants, ressemblant à des paillettes irisées de toutes couleurs, qui se meuvent dans la traînée lumineuse provoquée par le rayon électrique dans l'eau alimentaire; et il découvrit sans peine qu'ils proviennent de bulles gazeuses, microscopiques, qui se comportent donc comme les troubles colloïdaux.

Dès lors, Spring put utiliser le rayon lumineux comme détective de la constitution des corps, ainsi qu'il nous le disait à sa mémorable conférence au Congrès de chimie et de pharmacie de Liège.

Il se posa la question de savoir si une solution peut être rendue optiquement vide, ou si, peut-être, la lumière n'éprouve pas des réflexions du chef de l'inégalité des molécules du milieu.

Les solutions des différents sels, collées par un peu d'hydrate ferrique colloidal, ou mieux encore par de l'hydrate de zinc ou de cadmium, puis abandonnées au repos pendant quelques semaines, se subdivisèrent en deux grandes classes : 1^e en solutions optiquement vides, comme l'eau pure, telles les solutions des métaux alcalins, etc., et 2^e en solutions optiquement troubles, quoique dans les conditions normales d'éclairage elles paraissent parfaitement limpides, telles les solutions des sels de fer, d'aluminium, de cuivre, etc. C'est que ces solutions sont hydrolysées et renferment de l'hydrate du métal à l'état colloïdal; en effet, si on y ajoute de l'acide chlorhydrique, on fait rétrograder l'hydrolyse et, dans la même mesure, on y fait disparaître la traînée lumineuse.

Plus tard, il convient de le remarquer, Spring observa que les solutions concentrées des sels alcalins perdent leur transparence optique.

Une troisième catégorie de solutions, les solutions colloïdales, furent aussi examinées. Spring rappelle toutefois que certaines de ces solutions avaient déjà été étudiées à l'aide de la méthode de Tyndall, par Pranger en Hollande, et par deux savants anglais, Picton et Linder; mais il est hors de doute que les observations de ces savants, pour atteindre leur entière portée, réclamaient la découverte de Spring de l'eau et des solutions optiquement vides.

Spring étendit alors ses expériences à d'autres milieux transparents, aux verres colorés, qui sont assimilables à des solutions solides, et toute une série de verres vinrent se ranger dans les deux grandes classes : verres optiquement vides, verres optiquement troubles, c'est-à-dire à particules ultramicroscopiques, en suspension, qui s'illuminent brillamment.

Trois ans plus tard, MM. Siedentopf et Zsigmondy publièrent à leur tour des expériences semblables; ils publièrent une méthode qu'ils ont donnée comme nouvelle, pour rendre visibles et examiner les particules ultramicroscopiques. Depuis, l'ultramicroscopie a acquis une grande importance, non seulement dans les recherches physiques ou chimiques, mais encore en biologie et en bactériologie. Et quoique les belles expériences de Spring ne fussent pas restées inconnues à l'un de ces deux auteurs, puisque c'est sur sa demande que Spring lui avait envoyé ses mémoires, elles ont cependant été tenues dans un oubli complet.

En inventant l'ultramicroscope, Siedentopf et Zsigmondy en Allemagne, Cotton et Mouton en France, ont eu l'incontestable mérite de perfectionner et de faciliter la technique de l'observation des corpuscules ultramicroscopiques soumis à un puissant éclairage latéral, mais le principe de cette observation est clairement exposé et déjà appliqué dans les travaux de W. Spring.

Revenons à la couleur propre des liquides. Il en est, en chimie organique, qui présentent une certaine parenté avec

l'eau : ce sont les alcools, incolores comme l'eau quand on les observe sous une faible épaisseur. En les examinant dans des tubes de 26 mètres de longueur, Spring reconnut qu'ils étaient bleus, et d'autant plus bleus que leur chaînon carboné est plus court; l'alcool amylique possède déjà une nuance verte, due au groupement en C₅; quant aux polyalcools, tels que le glycol et la glycérine, qui, chose curieuse, ne se laissèrent purifier par le noir animal qu'après addition d'un peu d'eau, ils révélèrent une intensité de bleu beaucoup plus grande que les monoalcools. Le peroxyde d'hydrogène se montra d'un bleu très foncé. Enfin les groupements CO des acides et des cétones furent trouvés dépourvus de propriétés chromogènes.

Les tubes de 26 mètres ayant servi à ces essais furent utilisés afin de vérifier si les sels blancs ont une influence sur le bleu de l'eau qui les a dissous; la couleur bleue pure de l'eau ne fut en rien changée par la dissolution des sels de lithium, sodium, potassium, magnésium, calcium, etc.

Mais si le résultat fut négatif en ce qui concerne la coloration des solutions, il n'en fut pas de même au regard de leur transparence.

Avec chacune des solutions, on observe que la transparence dépend non seulement de la nature du sel dissous, mais encore du titre de la solution; elle augmente quand la concentration diminue, mais non proportionnellement à cette dilution, et Spring établit un très curieux rapprochement entre ces phénomènes et ceux de la conductibilité électrique; il montre qu'il existe un parallélisme complet entre les faits qu'il a observés et ceux que l'électrochimie attribue à l'ionisation.

Si les ions des sels incolores sont doués d'un certain degré d'opacité, la lumière tombant dans une grande masse d'une solution saline, par exemple dans les eaux de la mer, ne pénétrera pas nécessairement dans un milieu optiquement vide; elle pourrait subir non seulement une absorption, mais aussi une réflexion plus ou moins grande, dont le résultat serait de contribuer à l'illumination des eaux.

Le problème de l'illumination des eaux et de leur transparence fut abordé à un tout autre point de vue. Pour Tyndall et Soret, l'illumination des eaux bleues dans-la nature serait due à des particules invisibles, que les eaux tiennent en suspension, mais qui ne leur enlèvent pas leur transparence. Afin de percevoir ce trouble qui avait échappé à toute détermination, Spring eut la pensée d'examiner l'eau sous une épaisseur relativement grande. C'est alors qu'il ajusta bout à bout treize tronçons de tubes de 2 mètres de long chacun et de 15 millimètres seulement de diamètre. La mise en place d'un tel appareil, de façon à réaliser une ligne droite parfaite, représente un travail de très grande difficulté; il dura près de six semaines. En s'aidant d'une lunette astronomique, il put encore voir, sur le fond de l'orifice d'entrée de la lumière, un réticule fait de deux fils fins. L'eau employée ne renfermait donc pas assez de poussières pour altérer sa transparence sur une épaisseur de 26 mètres.

Cependant, en pratiquant une ouverture longitudinale dans la gaine de papier noir qui enveloppait le tube, Spring constata que cette eau si pure, observée latéralement, se montrait illuminée, mais seulement jusqu'à 2 mètres de profondeur depuis la source lumineuse; tout le restant de la colonne, soit 24 à 25 mètres, était absolument obscur. Spring eut vite fait d'éclairer ce mystérieux phénomène : il démontra qu'il était dû à un défaut d'homogénéité physique de l'eau, provoqué par des inégalités de température au voisinage de la lampe électrique.

Il exagéra les courants de convection calorifique, en introduisant dans le tube très froid, de l'eau à 20°. L'eau se montra d'une opacité complète, mais après quelque temps, quand les températures se furent égalisées, la clarté se fit de nouveau et l'eau reprit sa transparence primitive. Différentes expériences de contrôle amenèrent Spring à cette constatation, que l'eau parcourue par des courants de convection calorifique a les propriétés d'un milieu trouble. La lumière se réfléchit et se réfracte sur les couches de densités inégales et se diffuse irrégulièrement, comme si le liquide renfermait des corpuscules.

Les conséquences de ces faits pour l'explication de l'illumination des eaux limpides naturelles paraissent évidentes. Un lac d'eau pure pourra ~~en~~ paraitre lumineux, de couleur bleue, sitôt que son eau sera le siège de courants de convection. Si ceux-ci sont plus rares, le lac devra paraitre de plus en plus sombre, bien que rien ne soit changé dans la composition chimique de ses eaux. Spring montra comment ses expériences expliquaient, de manière très simple, l'influence des vents, du soleil, des ombres de nuages, sur la transparence et les variations de coloration des eaux.

Quelques critiques furent émises par Abegg et d'Aufsuss, au sujet de la couleur propre de l'eau pure et de certaines colorations des eaux naturelles; mais Spring les écarta victorieusement, soit en instituant des expériences nouvelles, soit en corrigeant les imperfections des observations avancées par ses contradicteurs.

Ces visions de lacs bleus et de lacs verts transportent notre pensée vers les belles régions alpestres, où Spring, pendant de longues années, alla chercher le réconfort des grandes ascensions et les joies esthétiques qu'elles procurent. C'est en contemplant, d'une haute cime de l'Oberland, le spectacle incomparable de l'immense panorama des Alpes, des vertigineuses vallées qui séparent ces massifs des géants des Alpes valaisanes, c'est en méditant sur la puissance extraordinaire qui a accompli cette œuvre gigantesque, sur la force étonnante qui a creusé ces sillons dont la profondeur effraie, que Spring, auquel j'emprunte ces quelques phrases empreintes du plus haut lyrisme, conçut sans doute le projet de célébrer l'épopée du fleuve mosan. Mais il ne suffisait pas au poète de donner libre cours à sa brillante imagination; il lui fallut, avec la collaboration patiente de E. Prost, chaque jour d'une année mesurer le niveau des eaux du fleuve au moment de la prise des essais, la vitesse du courant, le débit du fleuve, la quantité des matières insolubles contenues dans les eaux, la quantité totale des matières dissoutes, la quan-

tité des matières organiques, l'opacité de l'eau, la quantité de chlore et de l'anhydride carbonique. Après cette année de labours patients s'amena enfin l'imposante vision de la vie des eaux du bassin mosan, dont le fleuve emporte, suspendues ou dissoutes dans les cinq milliards de mètres cubes d'eau qu'il roule en un an, sous le pont de la Boverie à Liège, près d'un milliard et demi de kilogrammes de matières, plus que le poids des marchandises et des matériaux de toutes espèces que la navigation sur le fleuve transporte dans l'espace d'un an, de quoi constituer un cube d'alluvions d'un peu plus de 101 mètres de côté !

Le mémoire très étendu, c'est un livre presque, débute par une introduction d'une quinzaine de pages, où Spring s'abandonne, cette fois, au lyrisme de sa pensée ; il se termine par une quantité d'aperçus intéressants sur le destin du lit du fleuve, sur la nature et la quantité des différents corps qu'il enlève au bassin, le sort de ces matières, surtout des calcaires et des silicates, emportés vers l'Océan à l'état de dispersion extrême entre les molécules de l'eau, l'hydrologie du bassin de la Meuse, la colossale évaporation dont il est le théâtre, et qui règle bien plus le niveau du fleuve, que la quantité d'eau tombée, dans un temps donné.

En même temps que Spring, avec la collaboration de Prost, suivait jour par jour cette vie du fleuve, il accomplissait un travail analogue, avec la collaboration de Léon Rolland, sur la constitution de l'air de Liège, notamment sur les variations de sa teneur en anhydride carbonique ; 266 analyses furent soigneusement exécutées. Elles montrèrent que l'air de Liège renferme en moyenne, sur 10,000 parties d'air en volume, 3.35 parties d'anhydride carbonique ; il en renferme plus que l'air de Paris. Ce fait est dû au voisinage des nombreux fourneaux industriels, et à la nature du sol du bassin houiller, riche en charbon et siège d'une intense et continue combustion de ce corps.

Toutes choses égales d'ailleurs, l'air de Liège est plus chaud par un temps calme, que celui des environs immédiats ; la raison

de ce fait doit être cherchée bien certainement dans la proportion plus grande de l'anhydride carbonique, dont le pouvoir absorbant pour les rayons calorifiques obscurs du soleil est très grand; et non seulement ce gaz emmagasine de la chaleur, mais il diminue aussi l'effet du rayonnement et agit comme le vitrage d'une serre.

Tous les facteurs capables d'influer sur la proportion de l'anhydride carbonique de l'air, furent étudiés; il fut établi qu'il n'était pas possible de reconnaître si des facteurs tels que les heures du jour ou de la nuit, la température, la chute de pluie, la pression barométrique exerçaient une influence ou non. Il est à peine besoin de souligner l'importance de la contribution de ce travail à la climatologie de la ville de Liège et du bassin houiller.

Nous venons de voir W. Spring, appliquant longuement et intensivement l'effort de sa haute intelligence et consacrant un inlassable labeur, à la solution de quelques grands problèmes, auxquels leur intérêt général donne une apparence d'extrême simplicité.

Je devrais maintenant et je voudrais vous faire assister au spectacle bien digne d'étonnement et d'admiration, de la puissance de son esprit capable de disséminer ses facultés créatrices sur les objets les plus divers, et vous montrer Spring conduisant de front, en même temps que les travaux que je vous ai esquissés, des recherches sur *le daltonisme* avec le philosophe Delbœuf, de longues *recherches de chimie organique*, avec son ami Winssinger, des travaux sur la *dilatation des alums et d'autres sels*, le *bleu du ciel*, le *siege des orages*, l'*existence de températures critiques de dissolution chez certains couples de métaux*, avec Romanoff; revenant, à l'occasion d'un travail sur *l'action des solutions salines sur la déshydratation de l'hydroxyde de cuivre*, exécuté avec M. Lucion, à la solution de certains problèmes géologiques ayant trait à la *couleur des roches sédimentaires*, puis, complétant ses recherches sur les eaux, par

l'étude de leur cheminement dans le sol, leur filtration et leur pénétration dans le sable et l'argile, la perméabilité de celle-ci, l'imbibition du sable par les liquides et les gaz et son tassement, puis, traitant de la limite supérieure du poids des atomes, qu'il détermine à l'aide de la limite de visibilité de la fluorescence ; j'aurais voulu vous montrer Spring abordant, dans une série de mémoires, l'étude des colloïdes, de la flocculation des milieux troubles, de l'action détersive des solutions de savon et de sapo-nine, de la transparence des milieux troubles aux rayons X, etc.

Mais le temps qui m'est accordé est limité, et je devrai me consoler de vous donner un tableau si imparfait et si inachevé, à la pensée que les publications de notre Société en combleront les grandes lacunes.

Je désire cependant m'arrêter quelques instants à la dernière découverte de Spring ; elle est déconcertante d'originale simplicité, et bien digne de couronner glorieusement l'œuvre du maître.

Spring avait conservé seize solutions salines concentrées qui avaient servi à illustrer par des expériences sa remarquable conférence au Congrès de Liège, en 1905. Les solutions, quoique débarrassées des particules en suspension, étaient optiquement troubles. De temps en temps Spring les examinait dans un faisceau de lumière, et bientôt il constata que ces solutions devenaient de plus en plus transparentes, c'est-à-dire que la trainée lumineuse du faisceau y diminuait d'intensité. Après quatre ans, en 1910, elles se montrèrent toutes optiquement vides, ou presque vides. La solution de bichromate de potassium rouge était devenue jaune ; le sel, obtenu après évaporation de la solution, et redissous dans l'eau, donna de nouveau une solution rouge. Enfin les conductibilités électriques de la solution ancienne, jaune, et de la solution fraîche, rouge, décelèrent des différences considérables.

La conclusion à tirer de ces faits, dit Spring, paraît être que les solutions récentes, et non optiquement vides des sels des

métaux, ne se trouvent pas dans un état d'équilibre définitif; elles s'acheminent néanmoins vers cet état, mais avec une grande lenteur; les groupes de molécules dissoutes évoluent, sans doute, lentement, vers un état de division et de simplicité plus grandes.

Il ne fut pas donné, hélas, à W. Spring de pouvoir poursuivre ses importantes recherches, ni d'entreprendre les études qu'il annonçait.

Et la chimie-physique des solutions attend encore la confirmation et l'achèvement de ces études sensationnelles qui ne peuvent manquer d'éclairer d'un jour nouveau les théories des solutions.

Maintenant, si nous envisageons l'œuvre de Spring dans son ensemble, cette œuvre à laquelle il a consacré quarante ans de labeur, nous devons admirer combien elle est restée jeune, vivante et belle en dépit des ans et de l'évolution des idées.

Elle n'est pas, pour reprendre une image de Spring lui-même, passée à l'état de fossile, dans les couches que le travail scientifique accumule les unes au-dessus des autres.

Les chimistes et les physiciens des jeunes générations éprouveront à la parcourir le même charme que leurs ainés.

A part quelques travaux, remarquablement exécutés du reste, mais qui ne cadrent plus tout à fait avec les idées actuelles, au point de vue des interprétations, tels ses travaux de dynamique chimique, sur la vitesse d'attaque du spath d'Islande et des métaux par les acides, et une note sur le chlorure ferrique, toute l'œuvre reste debout, formant un imposant massif isolé, édifié sur les conceptions simples de la théorie cinétique.

Spring, avec son esprit particulariste, sa grande réserve, son attachement aux conceptions mécaniques de la matière qu'il avait puisées chez Clausius et Kékulé, s'est tenu à distance de certaine école énergétique qui tendait à supprimer la notion de matière et de molécules, et, malgré sa culture mathématique, il n'a guère cherché à établir les relations que les faits qu'il découvrait pouvaient avoir avec la thermodynamique.

- Il a cultivé son jardin à lui; il a constamment parlé une langue limpide comme le cristal; ses mémoires peuvent être lus et compris, sans effort, par des profanes.

Il a vécu une vie isolée, sans doute, éloignant le monde qui l'intimidait et qu'il intimidait à son tour par son regard et sa physionomie, radiant la gravité et la méditation; il a vécu une vie isolée, écartant les importuns indifférents aux choses de science, et interdisant par sa politesse affinée et sa tenue d'une correction sévère les familiarités et l'abandon.

Il a préféré, au commerce des hommes, la fréquentation des phénomènes du laboratoire, qui s'accomplissent suivant d'immuables lois et qui ont toujours des choses intéressantes à répondre à celui qui a l'art de les questionner.

Il était arrivé à se former de l'humanité une conception pleine de rigidité et qui ne tenait guère compte des multiples contingences; n'avait-il pas inserit, à la première page de la superbe biographie qu'il a consacrée à son illustre ami Stas, cette sentence de Tyndall : « Il n'y a pas de conscience plus sévère que celle de la Science. »

Sa conception des devoirs des hommes l'exposa à de fréquentes désillusions et à de douloureuses déconvenues, qui affectèrent d'une manière excessive son extrême sensibilité et l'acheminèrent vers la misanthropie.

J'ai oui dire maintes fois que l'enseignement si élevé et si attachant de Spring fut l'objet de critiques; il enseignait la beauté et la vérité scientifiques; certains esprits eussent préféré qu'il accordât la première place à des préoccupations d'ordre pratique, et qu'au lieu, par exemple, de consacrer la première leçon de ses cours de chimie organique au méthane, il la consacrât à l'amidon ou au sucre dont l'importance industrielle est incomparablement plus grande. Il fut aussi qualifié de rêveur, sans esprit pratique, et se complaisant dans une sorte de mysticisme scientifique stérile, lui, qui chaque jour dans l'ordonnance de ses expériences, avait à lutter contre des difficultés d'ordre pratique qu'il résolvait avec une remarquable ingéniosité, lui

qui, plus tard, dressa les plans de l'admirable Institut de chimie de Liège où il n'est pas un détail de la disposition des locaux, de l'aménagement, des diverses canalisations, de la chaufferie, qui soit abandonné au hasard et qui ne se justifie par une raison d'ordre pratique, de telle sorte que l'architecte n'eut qu'une façade à créer pour achever l'édifice !

Les retards apportés à lui accorder cet Institut qu'il réclamait pour son enseignement, l'affectèrent aussi douloureusement.

Aujourd'hui ces mauvais jours sont lointains et, si j'ai évoqué leur triste souvenir, c'est qu'ils contribuèrent à accroître le goût de Spring pour l'isolement et à jeter un voile de mélancolie sur sa vie.

Mais ces tendances misanthropiques ne l'empêchaient pas de résigner à ceux qu'il honorait de sa confiance et de son amitié, des trésors d'attentions affectueuses. Ses lettres surtout, si intéressantes et écrites d'un style si personnel, découvraient l'exquise délicatesse de son cœur. Chose curieuse, cet homme qui possédait d'inépuisables réserves d'énergie et de volonté pour le travail et pour les luttes de principes, cet homme accoutumé à tenir sous le charme de sa parole des auditoires débordant d'étudiants, avait crainte de paraître devant un public étranger : c'était un grand timide.

Il devait un jour donner une conférence à Genève, sur la coloration des eaux des lacs; quand il apprit qu'il devait prendre la parole dans un grand édifice public, devant un auditoire mondain, il faillit renoncer à la conférence, tant la timidité le paralysait. Il est inutile d'ajouter qu'il eut toutefois un succès retentissant, et que les dames, captivées par la lumineuse clarté de son esprit, furent les premières à l'applaudir.

Il fallut employer toute une habile diplomatie, faire appel à sa conscience du devoir pour le décider à accepter de faire au Congrès de Liège la conférence si belle qui est encore présente à nos mémoires et pour laquelle il mit des mois à préparer de difficiles expériences.

Par contre, il apportait une indomptable énergie et une véhémente combativité à défendre sa foi scientifique.

Les remarquables rapports qu'il rédigea en 1881, en qualité de secrétaire de la Faculté des sciences, à l'occasion de la réorganisation des écoles spéciales, le démontrent. Il y défendit avec ardeur ses idées sur le niveau scientifique de l'enseignement supérieur, et sur le caractère de cet enseignement; il fut du reste suivi par la majorité de ses collègues de la Faculté. Le débat qu'il engagea exerça une influence décisive sur la création des facultés techniques.

Comme l'illustre Van Beneden, et à deux reprises, il déclina l'honneur et les avantages matériels de l'hermine rectoriale qui lui était offerte; il ne voulut pas transiger avec ses principes.

Du reste, il ne rechercha jamais les honneurs; il fuyait les occasions qui pouvaient le mettre en vue. Il fut toutefois très touché de sa nomination de membre d'honneur de la Société chimique de Berlin, honneur qui n'avait été attribué pour la Belgique qu'à son illustre ami Stas, et que la puissante société allemande conféra également à notre éminent membre d'honneur, M. Solvay.

Il fut non moins touché de recevoir le même titre de l'Institut royal de la Grande-Bretagne, et il voulut bien l'accepter également de notre Société, lorsque, lors de sa réorganisation, elle lui adressa cet hommage.

Les Universités de Bruxelles, de Gand, de Genève avaient tenu à lui conférer le titre de docteur *honoris causa*.

En 1905, à l'époque de l'Exposition de Liège, il se produisit un événement qui contraria beaucoup Spring : la population universitaire s'accrut brusquement par l'arrivée d'un énorme contingent d'étudiants russes. Les vastes auditoires devinrent insuffisants; toutes les salles du bel Institut furent envahies par les élèves pour lesquels il fallait organiser les manipulations de candidature; les sessions d'examens devenaient interminables. Cet état de choses produisit une vraie lassitude chez Spring; sa taille se courba. En 1906, pour alléger le fardeau, il donna

sa démission d'examinateur permanent à l'École militaire, où il exerçait cette fonction depuis 1884.

Et pourtant, malgré ce labeur écrasant, c'est à peine s'il s'octroyait quinze jours de vacances par an, et ces quinze jours étaient consacrés à des travaux de jardinage dans sa propriété de Tilff, où, dans ces dernières années, il avait élu domicile avec sa famille.

Celle-ci se composait de M^{me} Spring, née Jeanne Beaujean, qui appartient à une très honorable famille liégeoise, et de leurs deux enfants, M^{le} Suzanne Spring et M. Hermann Spring, ingénieur.

Les étudiants adoraient les leçons de Spring, et si cette adoration se prolongeait jusqu'au maître lui-même, il s'y mêlait cependant un peu de crainte respectueuse. De là vient, sans doute, que Spring travailla à peu près seul à ses chers problèmes de chimie physique; il ne s'attacha guère de collaborateurs; il ne créa pas de disciples pénétrés de son esprit et désignés pour continuer et élargir son œuvre.

Cette pensée l'attristait, et maintes fois il en imputa la faute, bien injustement, à la Wallonie, qui, croyait-il, le méconnaisait, lui et ses travaux.

Mais au fond, il l'aimait profondément, cette Wallonie; car sa physionomie se déridait, s'illuminait, se livrait, son regard s'égayait d'une joie communicative, chaque fois que la fibre wallonne vibrait en lui et que sa pensée recourait aux vieux adages, aux vieux spots wallons, si expressifs, ou encore lorsque, distract de ses soucis, dans des réunions intimes, il sortait ses vieilles chansons très drôles, qui provoquaient une folle gaieté. A ces moments, ce n'était plus le même homme.

Comment n'eût-il pas aimé une terre dont il avait si parfaitement assimilé la langue primitive, dont il avait sondé les secrets, à laquelle il avait consacré les méditations et le labeur de sa vie?

Et comment la Wallonie liégeoise ne vénérerait-elle pas cet homme supérieur, elle qui ne pourrait regarder rouler les eaux

de son fleuve, considérer les sédiments de ses rives, les brumes de sa vallée, les rochers de ses collines, le charbon de ses mines, les métaux de ses usines, sans que ce ne lui soit une perpétuelle évocation de sa pensée et de son génie!

Walthère Spring est mort, à Tilff, en pleine session d'examens, le 17 juillet l'an dernier; il fut emporté en quelques jours par un œdème de la glotte, qui nécessita une trachéotomie et qui se compliqua d'une infection pulmonaire.

Il laisse dans le cœur de tous ses élèves le souvenir d'un maître inimitable; dans celui de ses amis, celui d'un homme aux sentiments les plus élevés et les plus délicats.

La Science perd en lui un de ses plus remarquables pionniers; elle inscrira son nom dans ses fastes, comme celui d'un chercheur et d'un expérimentateur génial.

I

SUR L'ACTION DES HAUTES PRESSIONS
ET SUR LA DIFFUSION DES SOLIDES

Note préliminaire sur la propriété que possèdent les fragments des corps solides de se souder par l'action de la pression.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 2^e sér., t. XLV, p. 746, n° 6, 1878.)

J'ai l'honneur de communiquer à l'Académie les résultats auxquels je suis arrivé en soumettant à une pression énorme la poudre fine de quelques corps solides.

J'ai pu déterminer la soudure complète des particules des corps que j'ai expérimentés jusqu'à présent, au point d'obtenir des blocs homogènes, plus durs et plus résistants qu'ils ne l'eussent été s'ils avaient été produits par fusion : deux d'entre eux sont même sortis translucides de la compression et ne présentent plus le moindre vestige des particules qui se sont réunies pour les former.

Ces résultats me paraissent présenter un certain intérêt, non seulement au point de vue général de l'étude de la cohésion des corps, mais aussi au point de vue plus spécial de la formation de ces masses solides immenses qui composent l'écorce terrestre. Les géologues sont d'accord, en effet, pour admettre que toutes les roches dites neptuniennes, aussi bien celles qui présentent actuellement la plus grande dureté que les plus friables, proviennent de dépôts marins, fluviatiles ou geyseriens, meubles à l'époque de leur formation et qui se sont agglomérés dans la suite des temps. Quant à la question de savoir comment cette agglomération s'est faite, il faut reconnaître que l'on ne possède à cet égard que peu ou point de données positives.

S'il est vrai qu'un certain nombre de roches présentent des traces

évidentes d'infiltrations qui ont cimenté les parties réunies, on est toujours en droit, néanmoins, de se demander comment il se fait qu'un ciment possède la puissance de lier les fragments sur lesquels il agit. D'un autre côté, enfin, un nombre beaucoup plus grand de roches ne décelent à la cassure, absolument aucune matière sur laquelle on puisse faire reposer la raison de la cohésion. On a émis souvent l'opinion que la pression ne devait pas être restée étrangère à l'agglomération des parties de ces roches, mais on n'a jamais étudié ni résolu cette question; cette opinion est plutôt issue de la nécessité d'assigner une raison à un phénomène observé que de données expérimentales.

Enfin, l'extension des recherches que j'ai entreprises permettra certainement de se rendre compte d'un nombre déjà grand de faits isolés, de la nature de ceux que je signale, et qui ont été révélés par la pratique de diverses industries sans que cependant ils aient fait l'objet d'une étude méthodique : je veux parler des changements apportés dans la ténacité et la dureté de certains métaux par la compression que produit le choc d'un marteau puissant, ainsi que de ces phénomènes, connus dans les ateliers sous le nom de *grippage*, qui se produisent quand deux pièces métalliques fortement pressées l'une contre l'autre doivent se déplacer relativement, et de bien d'autres encore.

Il eût certes été préférable d'attendre, avant de parler de ces recherches, que les résultats définitifs fussent acquis; mais si je m'écarte de la voie suivie, c'est que j'y suis contraint par la force des choses. Un accident survenu à l'appareil dont je me sers m'oblige à interrompre, pendant longtemps peut-être, mes investigations, et comme, en outre, celles-ci sont longues et pénibles, je prévois que la fin du travail pourra se faire attendre. Dans ces conditions, j'ai cru pouvoir informer l'Académie de la nature des expériences qui m'occupent pour le moment, en faisant connaître déjà les résultats positifs auxquels je suis arrivé; j'acquerrai ainsi l'énorme avantage de pouvoir travailler sans que la crainte de perdre mes résultats apporte quelque précipitation dans mes observations.

Je montrerai, dans le mémoire définitif, en faisant l'historique de nos connaissances sur la cohésion, comment l'idée de ces recherches se rattache à quelques vérifications expérimentales auxquelles j'ai soumis la théorie de la formation des glaciers de Tyndall et de

Helmholtz, et qui m'ont fait douter de la rigueur absolue des vues émises sur la raison du regel de la glace; aujourd'hui, pour ne pas sortir du cadre d'une note préliminaire, je me contenterai d'indiquer les moyens que j'ai employés pour pouvoir réaliser de fortes pressions, ainsi que les résultats positifs obtenus.

Le compresseur dont je me suis servi se compose d'un prisme à base carrée, en acier, de 0^m04 de large et 0^m12 de haut, dans l'axe duquel on a foré un trou de 0^m008 de diamètre.

C'est dans ce trou que l'on emprisonne la poudre à comprimer : à cet effet, l'une des extrémités du trou se ferme au moyen d'un petit cylindre en acier de 0^m010 de long, maintenu en place par une forte vis tournant dans un écrou large, taillé dans l'extrémité du prisme.

Par-dessus la poudre on laisse descendre une série de petits pistons en acier fondu de premier choix, jusqu'à ce que l'un d'eux dépasse l'orifice supérieur du trou du prisme. Cette extrémité du prisme présente un épaulement cylindrique fileté et s'engageant dans un chapeau-écrou d'une grande puissance qui a pour objet d'enfoncer, par sa rotation, les pistons dans le cylindre. La tête du chapeau-écrou est carrée et pénètre dans une clef en fer de 1^m50 de long.

Le pas de la vis est de 0^m005; la clef ayant d'autre part 1^m50, on peut calculer facilement la pression exercée sur l'unité de surface de la poudre que l'on comprime en admettant que l'effort exercé à l'extrémité de la clef soit de 50 kilogrammes, effort qu'un homme peut commodément faire. On arrive ainsi à la pression colossale de 39,500 atmosphères, soit en nombre rond 40,000. Il est clair que ce nombre ne représente pas la pression effective supportée par la poudre dans le compresseur, puisque, dans le calcul, je n'ai pas tenu compte de la perte de travail due au frottement des pièces de l'appareil pendant la compression. Ce frottement doit être énorme; je ne possède malheureusement pas de données pour le déterminer; cependant, si l'on admet même qu'il absorbe 50 % de la quantité de travail effectué, il reste encore environ 20,000 atmosphères de pression disponibles.

J'ai comprimé en premier lieu du nitrate de potassium pur fondu et pulvérisé dans un mortier en porcelaine. La poudre était fine, mais non impalpable.

Après compression et ouverture de l'appareil, je constatai que la

poudre s'était soudée au point de former un bloc adhérant tellement aux parois du compresseur qu'il me fut impossible de le faire sortir en continuant la pression. Je dus forer le bloc et ce n'est qu'après en avoir détruit plus de la moitié que le reste put être dégagé par pression. Le petit bloc sorti de l'appareil présentait une masse homogène, translucide comme de la porcelaine, beaucoup plus dure, plus résistante à la cassure et plus transparente qu'une portion du même nitrate obtenue par fusion. En un mot, toute trace de particules avait disparu, le corps paraissait avoir été fondu. Sa densité, déterminée à 24°, a été trouvée égale à 2.008; celle du nitrate de potassium fondu est, à la même température, 1.991; il y a donc une augmentation notable, ce qui était à prévoir du reste.

En deuxième lieu, j'ai comprimé du nitrate de sodium.

Le sel employé n'était pas parfaitement pur : il renfermait une petite quantité de chlorure de sodium.

L'agglomération de la poudre de ce sel a été parfaite. Ici j'ai eu à compter avec un premier accident survenu à mon appareil. Les pistons en acier, aplatis sous la pression, *s'étaient en partie soudés aux parois du cylindre*. En exerçant un effort considérable par chocs répétés sur la clef de l'écrou, je suis cependant parvenu à les détacher : ils présentaient des marques nombreuses d'arrachement, et en une place la partie d'acier enlevée à l'un des pistons est restée adhérente au cylindre au point de découper un sillon dans les pistons lors de leur descente forcée.

Le nitrate de sodium comprimé se présente sous forme de masse semblable à de la porcelaine, très dure, plus solide que le nitrate fondu. Sa densité était de 2.198 à 24°; celle du nitrate fondu est 2.195. L'augmentation de la densité est donc loin d'avoir été aussi considérable que pour le nitrate de potassium ; j'attribue ce fait à la soudure des pistons aux parois de l'appareil, circonstance qui a dû empêcher la pression de se transmettre intégralement au sel. Quant à la question de savoir pourquoi la soudure des pistons ne s'est pas produite dans l'expérience précédente, elle est évidente si l'on tient compte que dans la première compression les pistons ont subi seulement un aplatissement qui, augmentant leur diamètre, a pu déterminer ultérieurement leur contact parfait avec les parois du cylindre.

En troisième lieu, j'ai soumis de la sciure de bois de peuplier à la

compression. J'avais très peu d'espoir dans la réussite de cette expérience et je dois dire que je l'entreprenais uniquement pour connaître jusqu'où pouvait aller la propriété des corps de se souder sous l'influence de la pression. J'ai été heureusement trompé dans mes prévisions. La sciure de bois blanc s'agglomère de manière à former, elle aussi, un bloc plus dur que le bois qui l'a fournie. La structure du bloc obtenu est intéressante à observer. Elle n'est pas homogène : ainsi, dans une direction perpendiculaire à l'axe du cylindre, c'est-à-dire à la direction de la pression, on peut casser le bloc assez aisément, mais dans toute autre direction on ne peut rompre, à la main, des morceaux qui n'ont même que 2 millimètres d'épaisseur. La texture du bloc est donc schistoïde, elle présente des feuillets perpendiculaires au sens de la pression. N'y a-t-il pas là une confirmation des hypothèses que les géologues ont émises sur la formation des schistes dans la nature? Les feuillets de ceux-ci se disposent également dans un sens perpendiculaire à celui de la poussée des terrains.

Le bloc de bois ainsi obtenu peut être découpé au couteau presque comme s'il était d'une seule pièce; la différence consiste en ce que les copeaux sont pulvérulents au lieu d'être solides. Enflammé, il brûle comme un morceau de bois taillé dans une planche et laisse une braise compacte sur laquelle on peut souffler sans déterminer le départ d'étincelles; ceci montre bien qu'il y a union des fragments de la sciure. La densité de ce morceau de bois est énorme : je l'ai trouvée égale à 1.528; le bois lui-même, non comprimé, n'en donne qu'une exprimée par 0,589. Jeté dans l'eau, il tombe au fond de celle-ci, puis, après un certain temps, il se gonfle, pousse dans le sens de la compression et se désagrège : les fragments conservent une densité supérieure à celle de l'eau. Cette désagrégation montre qu'ici on n'a pas affaire à une soudure parfaite du bois, mais seulement à un commencement de liaison ; il faudra probablement une pression supérieure à celle que j'ai exercée pour arriver à des résultats semblables à ceux obtenus avec les nitrates de potassium et de sodium.

Quoi qu'il en soit, cette expérience permet de se rendre aisément compte de la production de ces culots de bois — si je puis m'exprimer ainsi — pendant le forage du bois au moyen d'une mèche à cuiller, la matière enlevée par la mèche s'accumulant dans la cuiller et

subissant une compression d'autant plus forte que l'on retire moins souvent l'outil pour le nettoyer.

Pendant la compression de la sciure de bois de peuplier, les pistons de l'appareil se sont soudés, comme précédemment, aux parois du cylindre.

Enfin, j'ai comprimé également la poussière séchée provenant de l'usure d'une meule à aiguiser.

Sous forte pression, cette poudre se lie au point que j'ai pu faire sortir de l'appareil le bloc obtenu sans le briser. Cependant la masse obtenue était bien loin d'être aussi dure que la meule d'où elle provenait : on pouvait la casser facilement, elle était friable.

J'ai obtenu les mêmes résultats en comprimant de la craie sénonienne en poudre sèche : la masse obtenue était cohérente au point qu'on pouvait s'en servir pour écrire, mais elle était encore friable.

La raison de l'imperfection de la cohésion dans ces deux derniers cas pouvait se trouver ou bien dans la faiblesse de la pression, ou bien dans le peu de durée de celle-ci, ou bien encore dans ce fait que le contact parfait entre les particules solides aurait été empêché par la présence de l'air qui reste adhérent aux poudres avec une ténacité extraordinaire.

J'ai commencé par examiner le dernier de ces trois points. Pour cela, ne pouvant comprimer les poudres dans le vide, je me suis décidé à les humecter d'eau avant de les introduire dans le compresseur : il était possible que la pression parviendrait à expulser l'eau complètement, et en tout cas, en laissant sécher la masse sous pression, je pouvais espérer que le contact des particules solides suivrait le départ de l'eau. Du reste, il me semblait que je réalisais mieux ainsi les conditions de la formation naturelle des roches neptunienues.

Mes essais ont porté sur la craie sénonienne ; je l'ai introduite dans l'appareil après l'avoir mouillée au moyen de la plus petite quantité d'eau nécessaire pour atteindre cependant toutes les particules, puis j'ai exercé une forte pression. Le compresseur fut ouvert une semaine après et je constatai que la craie s'était agglomérée au point d'adhérer tellement aux parois du cylindre qu'il me fut impossible de l'en détacher. Dans un dernier effort, je ne parvins qu'à souder un piston au cylindre et à déformer celui-ci au point de mettre l'appareil hors d'usage. Force m'est à présent de forer à nouveau le

compresseur pour détruire le piston qui le bouche et essayer de recueillir le plus possible de la craie agglomérée.

Ces premières expériences mettent hors de doute, je crois, la possibilité de déterminer la cohésion des parties solides des corps sous l'influence de la pression. Mais je pense que ces résultats ne pourront présenter une valeur générale que lorsqu'un nombre suffisant de corps de nature chimique et physique différente auront été examinés sous ce rapport. Je me propose d'expérimenter d'une façon méthodique des corps appartenant à toutes les espèces chimiques; j'arriverai ainsi à passer en revue les matières composant les roches naturelles. Je vérifierai également si certains corps ne réagissent pas chimiquement à l'état solide l'un sur l'autre, sous l'influence d'une forte pression.

L'appareil dont je me servirai dans la suite sera construit d'après d'autres vues que celui que j'ai employé jusqu'à présent, pour éliminer les inconvénients que j'ai pu constater maintenant. L'exécution de ce travail me prendra beaucoup de temps, comme on peut le prévoir aisément; aussi ai-je l'honneur de prier l'Académie de vouloir bien accueillir cette note préliminaire comme prise de date.

Recherches sur la propriété que possèdent les corps de se souder sous l'action de la pression.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 2^e sér., t. II, 1880, pp. 323-379.
Reproduit dans *Annales de chimie et de physique*, 5^e sér., t. XXII, 1881, pp. 170-227;
et *Revue universelle des mines*, 1880.)

J'avais entrepris, il y a environ deux ans, de vérifier expérimentalement si des fragments de corps solides pouvaient se souder sous l'action seule de la pression : j'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie une note préliminaire mentionnant les résultats obtenus.

On se le rappelle, j'avais soumis, à cette époque, à une pression que je pouvais évaluer à 20,000 atmosphères, de l'azotate de potassium en poudre, de l'azotate de sodium également en poudre, de la sciure de bois de peuplier, du grès pulvérisé et de la craie. De ces cinq substances, les deux premières étaient sorties du compresseur en blocs durs, plus solides que s'ils avaient été fondus, et translucides comme de la porcelaine ; il était impossible d'y trouver la trace de fragments. Les trois dernières s'étaient présentées sous forme de blocs durs également, mais chez lesquels cependant l'union avait été imparfaite : ces blocs pouvaient être brisés sans grands efforts et, quand on les examinait attentivement, on découvrait dans leur cassure les fragments primitifs. Il était évident que la rupture s'était produite entre les surfaces réunies et qu'elle n'avait pas traversé les grains soudés eux-mêmes ; en un mot, il n'y avait eu qu'un commencement de liaison, tandis que l'azotate de potassium et l'azotate de sodium s'étaient soudés parfaitement.

Ces premières expériences mettaient déjà hors de doute la possibilité de souder les corps solides sous l'influence de la pression, mais

elles devaient être étendues à un nombre plus considérable de corps pour présenter un caractère général ; elles devaient aussi être répétées dans d'autres conditions physiques pour révéler la part qui revient à la pression seule dans des phénomènes de ce genre. Ainsi, dans les recherches préliminaires, je n'avais pas opéré dans le vide et je devais par conséquent emprisonner, dans les poudres que je comprimais, une notable quantité d'air ; celle-ci, outre qu'elle devait empêcher par sa présence le contact intime des particules des corps solides et s'opposer à leur liaison, pouvait avoir un résultat plus funeste encore ; en effet, se trouvant enfermée sous une pression énorme entre des particules déjà soudées en certains points, elle devait briser ces attaches par son expansion lors de la cessation de la pression et détruire, au moins en partie, l'effet produit.

Enfin, il était intéressant de connaître aussi l'influence de la température sur la facilité avec laquelle l'union pouvait être opérée.

J'ai tenu compte de ces trois conditions dans les expériences que j'ai exécutées maintenant ; j'ai soumis à une forte pression, dans le vide, plus de quatre-vingts corps solides appartenant aux espèces chimiques les plus diverses, et j'ai opéré à des températures différentes pour un certain nombre d'entre eux. Les résultats auxquels je suis arrivé confirment ceux que j'ai déjà fait connaître par ma note préliminaire ; j'ai pu en obtenir d'autres, assez inattendus, qui contribueront peut-être à compléter nos connaissances sur l'*état solide* de la matière.

Pour faciliter l'exposé des expériences et de leurs résultats et pour contribuer ainsi à rendre leur connaissance plus aisée, je diviserai ce qui va suivre en quatre chapitres. Le premier résumera les idées qui ont servi de point de départ à ces recherches, le deuxième comprendra la description des appareils employés, le troisième les résultats obtenus au moyen des diverses substances essayées, et enfin le quatrième sera consacré aux conclusions générales.

CHAPITRE PREMIER.¹

Introduction.

On se rappelle que Faraday découvrit, en 1850, que deux fragments de glace, pressés l'un contre l'autre, se soudaient avec une facilité d'autant plus grande que leur température était plus voisine du point de fusion.

Ce fait, connu aujourd'hui sous le nom de *regel*, ne paraissait pas témoigner par lui-même d'une grande importance, mais il fut appliqué immédiatement par l'esprit ingénieux et sage du célèbre physicien Tyndall, à l'interprétation de la formation et du mouvement des glaciers sur lesquels on avait, à cette époque, bien peu d'idées exactes ou seulement plausibles.

Les expériences au moyen desquelles le savant professeur de la « Royal Institution » démontra que la glace, cette substance presque dépourvue de plasticité dans le sens généralement attribué à ce mot (*), pouvait, à cause du *regel*, se mouler dans les formes les plus variées, sont trop connues pour qu'il puisse en être question ici. Il en est de même de celles que Tresca (**), Helmholtz (***) et Bottomley (iv) ont fait connaître de leur côté. Je n'examinerai ici que les explications que l'on a données de ces faits, et je serai ainsi

(*) M. PFAFF, *Ann. von Poggendorff*, t. CLV, p. 169, 1875, a montre, en effet, que la glace n'est pas absolument dépourvue de plasticité à la température de 0°, mais cette faible plasticité diminue beaucoup quand la température baisse. Ainsi un cylindre en fer de 11^{mm}5 de diamètre et de 1^{mm}7 d'épaisseur s'enfonce de 1^{mm}25 en douze heures dans la glace sous une pression de deux atmosphères à une température de — 4° à — 1°, et seulement de 4 millimètre en cinq jours sous cinq atmosphères à la température de — 12° à — 6°.

Avant M. Pfaff, M. REUCH, *Idem*, t. CXXV, p. 304, et M. KANE étaient aussi parvenus à déformer, d'une manière permanente, des lamelles de glace en les chargeant de poids. [Voir aussi REUSCH, *Elasticitäts Modulus des Eises*. (*Annalen von Wiedemann*, t. IX, p. 329.)]

(**) TRESCA, *Sur l'écoulement des solides*. Paris, 1872.

(***) HELMHOLTZ, *Populäre wissenschaftliche Vorträge*. Eis und Gletscher, pp. 95 à 129. Braunschweig, 1865.

(iv) BOTTOMLEY, *Nature*, 4 janvier 1872.

amené à montrer que, de l'avis même de Helmholtz et de Tyndall; nous ne sommes pas encore en possession d'une solution satisfaisante de la question.

Faraday considéra le phénomène du regel comme une propriété étrange appartenant en propre à la glace. Il admettait que l'intérieur d'un fragment de glace avait un point de fusion plus élevé que la surface et que si deux morceaux de glace étaient mis en contact, l'eau de la surface de contact se trouvant alors au milieu, devait se congeler et souder les deux fragments.

Forbes (*) et d'autres encore supposèrent que la glace présentait, avant de fondre, un certain degré de mollesse et que, dans cet état, des fragments isolés pouvaient se souder comme le fait, par exemple, le fer à une température élevée.

La première explication scientifique qui a été donnée du phénomène du regel est due à James Thomson (**), qui a déduit du principe de Carnot les équations relatives à la fusion des corps. Le second principe de la théorie mécanique de la chaleur permet de simplifier, dans leur forme, l'expression des idées de Thomson. C'est ce qu'a montré Clausius. En effet, ce principe conduit à l'équation suivante, qui exprime la relation existant entre la pression et la température de fusion d'un corps (***) :

$$\frac{\zeta}{T} = \frac{s - \sigma}{J} \cdot \frac{dp}{dT},$$

ζ étant la chaleur latente de fusion,
 σ le volume spécifique du corps solide,
 s le volume spécifique du corps liquide,
 $\frac{dp}{dT}$ le coefficient différentiel partiel de la pression, par rapport à la température, sous volume constant,
J l'équivalent mécanique de la chaleur.

(*) FORBES, *Philosophical Magazine* [4], t. XVI, p. 544.

(**) JAMES THOMSON, Theoretical considerations regarding the effect of pressure in lowering the freezing point of water. (*Edimburgh Transactions*, t. XVI, p. 5, 1849.)

(***) RÜHLMANN, *Handbuch der mechanischen Warmetheorie*, t. I, p. 653. Braunschweig, 1876.

On peut écrire :

$$(s - \sigma) \frac{dp}{dT} = \frac{\zeta}{T}$$

Or le second membre de cette équation est positif pour tous les corps, car ζ n'est jamais négatif, donc le premier membre de l'équation doit être aussi positif, et il faut que $(s - \sigma)$ et $\frac{dp}{dT}$ soient toujours de même signe.

Il résulte de là que pour tous les corps qui ont un volume spécifique plus grand à l'état liquide qu'à l'état solide, $\frac{dp}{dT}$ devra être positif. Ceci nous apprend que si l'on augmente la pression supportée par un corps fusible, son point de fusion s'élèvera.

C'est le cas général qui a été vérifié expérimentalement par Bunsen (*), mais on connaît jusqu'à présent deux corps qui sont exception à cette règle : l'eau et le bismuth. Le volume spécifique de ces corps étant plus grand lorsqu'ils se trouvent à l'état solide qu'à l'état liquide, il en résulte que la pression abaissera leur point de fusion au lieu de l'élever. La glace, par exemple, a pour point de fusion 0° sous la pression atmosphérique, mais si la pression que supporte un bloc de glace à 0° grandit, le point de fusion se trouvera sous 0° , et comme la quantité de chaleur de la glace ne change pas dans ces conditions, il y aura fusion : l'eau de fusion aura une température inférieure à 0 .

Ces conséquences théoriques ont été vérifiées expérimentalement, en premier par William Thomson (**), qui montra que, sous des pressions de 8.4 et 16.8 atmosphères, de la glace mélangée à de l'eau fondait et que la température s'abaissait respectivement de $0^\circ 059$ et $0^\circ 129$. On déduit de ces résultats que par atmosphère de pression le point de fusion de la glace baisse de $0^\circ 0075$ ou

$$\frac{dT}{dp} = -0.0075.$$

(*) *Ann. von Poggendorf*, t. LXXXI, p. 562.

(**) *Philosophical Magazine* [3], t. XXXVII, p. 123.

Ensuite Mousson (*) a soumis, de son côté, de la glace à une pression de 15,000 atmosphères, et il a pu la liquéfier complètement sans qu'elle reçût cependant de la chaleur de l'extérieur.

Ces résultats acquis, il n'est plus difficile de se rendre compte d'une manière satisfaisante, en apparence du moins, du phénomène du regel et, par conséquent, de la plasticité de la glace.

« En effet, lorsque l'on presse l'un contre l'autre deux morceaux de glace, dit James Thomson, ou bien si l'on pose seulement un morceau sur l'autre, les parties comprimées deviendront liquides. L'eau qui s'est formée de cette façon a rendu latente une partie de la chaleur de la glace et sa température doit être inférieure à 0°. Si la pression cesse, l'eau se congèlera de nouveau et soudera les morceaux de glace. »

On le voit, cette interprétation paraît rendre très facilement compte du phénomène du regel; Helmholtz la regarde même comme la plus satisfaisante qu'on ait donnée. Cependant, si l'on prend en considération, comme Faraday l'avait déjà fait, qu'il suffit d'une *pression presque nulle* pour amener le regel de la glace, on doit forcément se rendre à l'avis de Tyndall qui, de concert avec Faraday et Forbes, a toujours pensé que l'interprétation de James Thomson était insuffisante.

Il me sera permis d'indiquer, en peu de mots, les motifs les plus évidents qui ont déterminé Tyndall à penser de la sorte; ils se trouvent développés dans son intéressant ouvrage : *In den Alpen* (**).

Dans l'explication de Thomson, la raison essentielle du regel se trouve dans le fait que l'eau provenant de la fusion de la glace par la pression a une température inférieure à 0 et qu'elle doit se solidifier dès que sa pression diminue. Il en résulte que si l'on enlevait cette eau à mesure qu'elle se forme, ou si on l'échauffait, ne fût-ce que faiblement, le regel ne pourrait plus se produire.

Tyndall, pour vérifier expérimentalement cette conséquence, a pressé l'un contre l'autre deux petits morceaux de glace sous l'eau chaude. Dans ces conditions, l'eau de fusion devait s'écouler dans l'eau chaude; elle était à la fois enlevée et chauffée. Néanmoins le

(*) Mousson, Einige Tatsachen betreffend des Schmelzen und Gefrieren des Wassers. (*Ann. von Poggendorff*, t. CV, p. 161.)

(**) Traduction de M. G. WIEDEMANN. Braunschweig, 1875.

regel eut lieu. Il plaça ensuite deux morceaux de glacé dans une capsule contenant de l'eau chaude et les amena au contact le plus légèrement possible : dès qu'ils se touchèrent, la liaison eut lieu. Les parties de la glace qui se trouvaient dans le voisinage du lieu de contact fondirent rapidement, mais les deux morceaux demeurèrent unis, pendant un certain temps, par un petit pont de glace. Ce pont fondit à son tour et les morceaux se trouvèrent séparés pour un instant ; ils se rapprochèrent ensuite par l'action capillaire de l'eau et le regel se fit de nouveau. Ces phénomènes se succédant d'une manière continue, les morceaux de glace furent animés d'une sorte de mouvement de trépidation jusqu'à ce qu'ils fussent entièrement fondus.

Il est clair que la théorie de Thomson ne peut s'appliquer aux expériences de Tyndall, puisqu'elle nécessite que les fragments de glace soient pressés pour qu'ils puissent prélever sur eux-mêmes la quantité de chaleur nécessaire à la fusion de l'eau ; cette eau doit s'échapper, puis se congeler ; or elle se trouvait noyée dans l'eau chaude et cependant le regel eut lieu. Tyndall pense pour cela que la cause physique du regel n'est pas encore connue.

Une chose encore paraît difficile à comprendre dans la théorie de Thomson : c'est pourquoi, lorsque l'on presse deux morceaux de glace l'un contre l'autre, seule la couche de glace qui forme le contact entre les morceaux fond. Le corps des fragments de glace, transmettant la pression, est comprimé lui-même et il faut, dès lors, qu'il y ait fusion jusqu'à ce que la quantité de chaleur devenue latente corresponde à la pression exercée. Il n'y a pas de motif évident pour que l'eau de fusion ne soit pas répartie uniformément dans la masse de glace et ne lui donne un certain degré de mollesse qu'on est loin de constater.

On a aussi essayé d'expliquer le phénomène du regel par d'autres considérations.

Pfaundler (*), par exemple, a fait connaître à l'Académie de Vienne, en 1869, une théorie qui interprète le phénomène du regel, non seulement dans les cas où il n'y a pas de pression, mais même lorsqu'il n'y a pas de contact immédiat entre les fragments de glace. Voici, en résumé, les idées de ce savant :

(*) *Der Naturforscher*, t. II, p. 374. 1869.

Pfaundler admet, conformément aux conséquences de la théorie de Clausius sur la nature de la chaleur, que les molécules d'un liquide sont animées de mouvements divers parmi lesquels il faut distinguer le *mouvement de translation des molécules* et le *mouvement des parties constituant ces molécules*. La somme de la force vive de ces deux mouvements doit être constante pour une quantité de chaleur donnée. Comme les molécules considérées isolément peuvent se moyoyer d'une manière très différente, il s'ensuit qu'une égalité parfaite de la température dans toute la masse d'un corps ne peut pas exister. Ainsi dans un bloc de glace que nous disons être à 0°, il y a des parties très petites, où la température est plus élevée, d'autres où elle est plus basse, et ces variations de température se transportent, d'une manière continue, par toute la glace; en d'autres termes, dans un bloc de glace à 0°, il y a d'une manière permanente de la glace en fusion et de l'eau en congélation.

Il s'agit, comme on le voit, de l'application à un corps solide d'une partie des idées que Clausius a développées dans sa célèbre théorie des gaz.

On conçoit facilement, si l'on admet l'hypothèse de Pfaundler, qu'un morceau de glace se trouvant dans de l'eau à 0° devra échanger perpétuellement de sa propre substance contre celle de l'eau, c'est-à-dire que par suite des inégalités de température qui se produisent dans toute la masse, certains endroits de la glace seront frappés de fusion et d'autres, par compensation, recevront de nouvelles couches de glace formées aux dépens de l'eau. Si deux blocs différents se touchent, il est clair qu'ils devront finir par se souder et que si même le contact n'est pas parfait, la croissance de la glace dans chaque morceau devra finir par l'amener.

Cette théorie très ingénieuse a le grand avantage de s'adapter entièrement à la manière de voir moderne sur la constitution de la matière, elle n'en est même que la conséquence; aussi est-elle loin d'avoir été stérile, et nous la retrouvons aujourd'hui dans l'interprétation d'un grand nombre de phénomènes d'ordre différent de celui qui nous occupe.

D'un autre côté, Rühlmann (*) fait valoir les considérations suivantes dans la question du règle: Puisque l'eau se dilate par la

(*) RUHLMANN, Mechanische Wärmetheorie, t. I, p. 666.

congélation, dit-il, les cristaux de glace, obligés de se former entre d'autres déjà existants, exercent une certaine pression sur ceux-ci et réciproquement. La cohésion de la glace ne cédant pas entièrement à cette pression, il en résulte que le centre du bloc de glace devra être comprimé et avoir, dès lors, un point de fusion un peu inférieur à celui de la surface. Les choses étant telles, si deux morceaux de glace arrivent au contact, même sans aucune pression, les portions d'eau qui se trouvent sur les surfaces de contact gagneront, par conductibilité, la température des portions de glace comprimées, se congeleront et détermineront ainsi la réunion de deux fragments.

Je signalerai encore que Carl Schultz (*) pense que la présence de l'air atmosphérique n'est pas étrangère au phénomène du regel. Les expériences qu'il a faites lui ont appris, en effet, que l'eau qui tient un gaz en solution se congèle à une température un peu plus basse que l'eau privée de gaz. D'après cela, de la glace pure ne peut conserver sa température de 0° que dans l'eau pure; pendant le dégel lent à l'air ou dans de l'eau aérée, sa température sera plus basse. Une couche d'eau pure ou d'eau non saturée d'air, qui se trouverait entre des morceaux de glace se touchant, peut donc se congeler si la glace est aérée.

Ces conditions sont souvent réalisées, à la vérité, mais il est hors de doute que des morceaux de glace provenant d'eau non aérée subissent le regel à l'abri du contact de l'air ou d'un autre gaz. (Faraday.)

Enfin, C.-G. Jungk (**), qui a étudié, comme on sait, l'influence de la capillarité sur le point de fusion de la glace, croit, de son côté, que la condensation qu'éprouve l'eau au contact de la glace peut servir à rendre compte, d'une manière satisfaisante, du phénomène du regel. Il est clair qu'ici aussi la cause invoquée n'est pas assez en rapport avec l'effet produit pour que l'on puisse la prendre en considération sans que des expériences positives en aient montré la valeur.

Les théories si diverses que je viens de résumer aussi brièvement que possible, suffisent à montrer, je pense, que les physiciens qui se sont occupés de la question du regel de la glace sont loin de lui avoir donné une solution qui soit à l'abri de toute critique.

(*) CARL SCHULTZ, Ueber den Gefrierpunkt des Wassers aus wässrigen Gasauflösungen und die Regelation des Eises. (*Ann. von Poggendorff*, t. CXXXVII, p. 252.)

(**) C.-G. JUNGK, Ueber die Regelation. (*Ann. von Poggendorff*, t. III, p. 647.)

Si l'on quitte le terrain particulier sur lequel on s'est trouvé jusqu'à présent et si l'on se demande, comme Faraday l'a fait (*), si d'autres corps — jouissant d'ailleurs, comme l'eau, de la propriété d'être plus denses à l'état liquide qu'à l'état solide — ne présenteraient pas également le phénomène du regel, les difficultés augmentent encore et l'on apprend bientôt que même l'explication si plausible de Helmholtz et de Thomson doit être écartée, le phénomène du regel n'appartenant pas en propre aux substances de cette catégorie.

Faraday a expérimenté, en effet, avec le bismuth, corps qui, comme l'eau, se contracte pendant la fusion, mais il n'a obtenu que des résultats négatifs. En mélangeant, à l'aide d'un morceau de bois, des fragments de métal flottant sur un bain ayant une température à laquelle le bismuth peut exister aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide, il put facilement briser les grains cristallins formés, mais lorsqu'il les pressait sous la surface du bain, il ne put jamais constater la moindre tendance à l'adhésion. Il a soumis aussi à ses investigations de l'acide acétique cristallisé et divers sels dans leurs solutions saturées, tels que les azotates de plomb, de sodium, de potassium, les sulfates de sodium, de magnésium, de cuivre et de zinc; l'alun, le borax, le chlorure d'ammonium, etc., etc., mais toujours le résultat fut négatif.

(*) Je ne mentionnerai pas que Faraday a obtenu un résultat à peu près semblable avec l'azotate de potassium chauffé à la température de fusion; il pensait, en effet, que ce corps avait aussi une densité plus faible à l'état solide qu'à l'état liquide, mais c'est là une erreur, comme j'ai pu le constater.

Si l'on fond l'azotate de potassium dans un vase étroit, — un tube à réaction, par exemple, — on observe que pendant la solidification la matière se dilate de près de $\frac{4}{6}$ de son volume; il sort du centre de la substance de l'azotate encore liquide, comme s'il était exprimé par les cristaux qui se forment sous lui. Si l'on place cette masse d'azotate sur une portion fondu, elle surnage; ceci pourrait faire croire à une densité plus faible du sel solide, mais il n'en est rien.

Quand on examine les fragments d'une masse d'azotate qui a été fondue une première fois, on remarque qu'elle présente des cavités. Après une première fusion, elle se dilate déjà moins par la solidification et après cinq ou six fusions la dilatation fait place à une contraction. *Le sel tombe alors au fond d'une portion fondu.*

La dilatation apparente de ce corps provient de ce que le sel cristallisé, qui vient d'être fondu, renferme ou donne naissance à des gaz qui restent dissous dans le bain fondu et qui *rochent* pendant la solidification. On connaît plusieurs cas semblables. Je n'ai pas fait l'examen, jusqu'aujourd'hui, de la nature de ces gaz; je me propose de le faire ultérieurement.

Je signalerai encore que l'azotate de potassium est malléable quand sa température dépasse 100°.

On doit conclure de ce qui précède que le phénomène du regel est spécial à l'eau. Il est cependant difficile de croire que dans ce nombre considérable de corps que la nature nous présente, il en existe un seul jouissant de propriétés dont on ne retrouverait rien chez d'autres, ne fût-ce qu'un léger vestige. L'ensemble de nos connaissances physiques et chimiques a fait naître en nous la conviction qu'une propriété quelconque se retrouve à des degrés divers chez des corps appartenant à une même classe, qu'elle est peu prononcée chez les uns, qu'elle est mieux accusée chez d'autres et qu'enfin elle paraît avoir achevé son évolution dans certains corps particuliers. C'est ainsi que le phénomène du regel pourrait bien être le mieux accusé dans la glace sans faire défaut, cependant, à d'autres corps. Pour s'en assurer, il suffit d'exalter chez les corps les conditions dans lesquelles le phénomène peut se produire. Quelles sont ces conditions? On vient de le voir : la *pression* supportée par le corps, *un certain degré de température* et enfin le *temps*. Helmholtz et Tyndall ont montré, en effet, que chaque fois que la pression était faible, le regel de la glace se faisait *lentement*.

Avant d'aller plus loin, j'invoquerai déjà des faits connus à l'appui de ce que je viens de dire. On sait, dans les laboratoires de chimie, que l'azotate de sodium, pur et sec, versé en poudre, même grossière, dans un bocal, se prend en une masse qui est d'autant plus cohérente qu'on a abandonné le sel plus longtemps à lui-même; le phosphate secondaire de sodium se comporte d'une manière plus nette encore, et la liste des corps chez lesquels on retrouve cette propriété à un degré plus ou moins fort est longue. A quoi est due cette cohérence, sinon à un commencement d'union entre les particules des corps? On objectera que cette cohérence n'est jamais très considérable. Est-il besoin de répondre que le nombre de points de contact possibles dans une poudre abandonnée à elle-même ne peut pas l'être non plus et que si on pouvait augmenter ces derniers, on parviendrait à changer cette cohérence en une cohésion intime?

Or, pour augmenter le nombre de points de contact d'une poudre d'un corps, il suffit de la soumettre à une pression assez forte pour que tous les espaces compris entre les fragments des corps soient comblés par les débris de ceux-ci. C'est là précisément ce que j'ai réalisé, et ce sont les résultats obtenus que je désire faire connaître par les quelques pages suivantes. Je n'ignore pas qu'on a tenté de réunir de cette manière des fragments de verre et des fragments de

quartz (*): on a échoué. A mon tour, j'ai échoué en partie pour ces substances; mais on verra, par l'ensemble des résultats obtenus, que la non-réussite n'a pas une cause essentielle, mais qu'elle dépend seulement de ce qu'on ne peut construire un compresseur ni assez rigide ni assez solide pour atteindre la pression sous laquelle le verre et le quartz se soudent.

La liaison des poudres des corps solides sous l'influence de la pression, c'est-à-dire d'un rapprochement des particules, peut être comparée, d'un autre côté, à la liquéfaction des gaz par la pression. A première vue, cette comparaison peut paraître téméraire, mais il n'en est rien si l'on accepte les idées de Clausius sur la nature des gaz et des liquides.

On le sait, d'après cet illustre physicien, dans l'état gazeux les molécules matérielles sont parfaitement indépendantes l'une de l'autre; elles sont à des distances telles qu'il ne s'exerce plus aucune attraction entre elles et que chacune se meut librement, en ligne droite, jusqu'à ce qu'un obstacle l'oblige à briser sa trajectoire et à changer sa vitesse. En réalité, les gaz que nous connaissons ne remplissent pas tout à fait ces conditions, mais nous disons que l'état gazeux est d'autant plus parfait que le rapprochement de cet état idéal est plus grand. Si l'on diminue de force, à une température convenable, les distances des molécules des corps gazeux, on pourra arriver à les contraindre à se mouvoir dans les sphères d'action les unes des autres, et en ce moment le corps passera de l'état gazeux à l'état liquide.

Mais quand nous pulvérisons un corps, faisons-nous autre chose que séparer des molécules qui étaient unies? Ne les portons-nous pas hors de leurs sphères d'action? Il est évident que dans une pulvérisation mécanique, c'est-à-dire réelle, ce sont des monceaux de molécules que nous détachons d'autres monceaux. Il n'importe. C'est là simplement une imperfection mécanique de laquelle on ne peut rien arguer quant au principe, et nous devons nous rendre à cette considération que si nos moyens nous le permettaient, nous pourrions gazifier un corps par la pulvérisation.

Ceci admis, il devient à peine nécessaire de faire remarquer que si nous plaçons de nouveau ces amas de molécules dans leurs sphères

(*) Voir BÜHLMANN, *Handbuch der mechanischen Wärmetheorie*, t. I, p. 664.

d'action, ils se lieront et que, de cette manière, un paquet de poudre pourra devenir un bloc solide.

Ce qui montre, d'ailleurs, que cette proposition ne manque pas de fondement, c'est que l'on sait déjà, par expérience, qu'un mélange de poussière de houille et d'air atmosphérique détonne comme un mélange de grison et d'air à l'approche d'un corps enflammé. On a signalé aussi, chose plus curieuse certainement, des explosions du moulin à farine, dues à l'inflammation d'un mélange de farine et d'air (*).

CHAPITRE II.

Description des appareils employés.

Dans les expériences préliminaires que j'avais faites, il y a deux années, je m'étais servi, pour produire de fortes pressions, d'une vis dont l'écrou était actionné par une clef de 1^m30 de long. L'écrou enfonçait un piston dans un cylindre en acier avec une pression qu'on peut estimer à 20,000 atmosphères.

Cet appareil avait plusieurs défauts : il ne permettait pas d'agir dans le vide ; on n'était qu'imparfaitement renseigné sur la grandeur de la pression supportée effectivement par les poudres à comprimer ; enfin, les blocs de matière solide formés se trouvaient serrés dans le cylindre au point qu'il était très difficile — et parfois impossible — de les extraire en entier.

Comme je l'ai dit plus haut déjà, je me suis servi de deux appareils différents : le premier avait spécialement pour objet de comprimer dans le vide, et le second, de comprimer dans l'air et à chaud ; je pouvais ainsi connaître l'influence de la présence de l'air sur la liaison des poudres. Soit dit dès maintenant, j'ai constaté que l'effet de la présence de l'air n'est guère sensible.

Dans le premier appareil, la pression était donnée au moyen de poids agissant à l'extrémité d'un levier puissant.

La figure 1 représente cet appareil dans son ensemble. Comme on le voit, il se compose d'un bâti solide, en fonte, ABC, construit de

(*) Voir *Annales de chimie et de physique*, t. XIV, 3^e série, p. 144.

manière à résister, sans danger de rupture, dans la partie où la pression se donne directement, à un effort de 50,000 atmosphères.

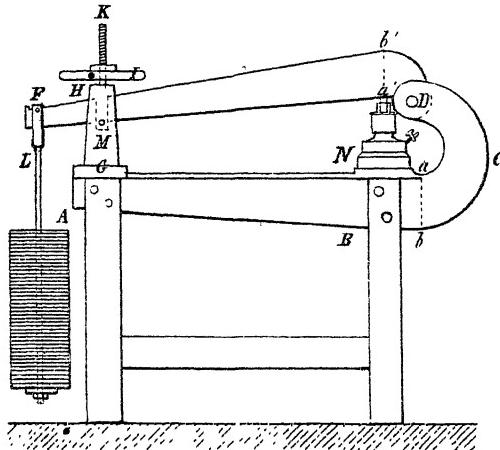


Fig. 1.

La section de cette pièce a la forme d'un T et ses dimensions sont les suivantes :

Hauteur dans la partie dangereuse ab	0 ^m 240
Id. à l'extrémité A	0 ^m 180
Épaisseur en tous lieux	0 ^m 030
Longueur Aa	1 ^m 300

Cette pièce est portée par quatre pieds en chêne reliés par des traverses de même bois. Sa table supérieure se trouve à 1^m050 du sol.

A partir de la section *ab*, cette pièce se courbe, comme l'indique la figure, pour se terminer par une fourche à joues larges, dans laquelle est fixée l'une des extrémités du levier. Celui-ci est en fer forgé et mesure, depuis son point d'appui D jusqu'au point d'application de la puissance F, 1^m50; son épaisseur est de 0^m020 et sa largeur, dans la section dangereuse *a'b'*, 0^m200. A partir de là, elle va en diminuant jusqu'à l'extrémité F, où elle n'a plus que 0^m050.

La partie libre F du levier passe par une rainure verticale prati-

quée dans une colonne en fonte GH qui lui sert de guide et empêche tout déplacement latéral ; en outre, le levier est saisi par-dessous, en M, par un étrier qu'on peut abaisser ou éléver au moyen de la vis K et de son écrou-volant L. Cette dernière disposition a pour objet de supporter le levier de manière à permettre de l'abaisser aussi lentement qu'on le désire.

Enfin, les poids dont on charge le levier consistent en plaques de fonte qui se placent sur un plateau terminant la tringle L.

Je passe maintenant à la description de la partie de l'appareil dans laquelle la compression se fait.

Elle se compose d'une matrice en acier fondu AA, figure 2 (réduction au $\frac{1}{6}$). C'est un cylindre de 0^m058 de diamètre et 0^m050 de haut, coupé en deux suivant un plan passant par son axe et percé d'outre en outre d'un trou cylindrique c dont l'axe se confond

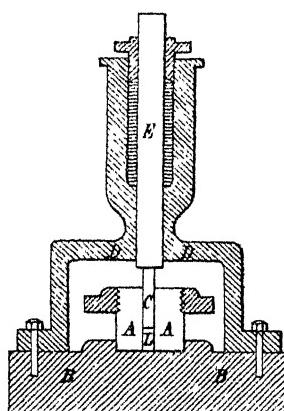


Fig. 2.

exactement avec celui du cylindre. Ainsi composée de deux parties, cette matrice permet d'extraire facilement les blocs solides qui s'y sont formés par la pression.

Les deux parties du cylindre entrent exactement dans un logement pratiqué dans une pièce solide en fonte BB de 0^m220 de diamètre et 0^m05 d'épaisseur, qui se trouve placée en N, figure 1.

En outre, pour empêcher les deux moitiés de la matrice de s'ouvrir par le haut, l'extérieur du cylindre A est fileté *coniquement* et un écrou puissant de 0^m090 de diamètre permet de serrer ces moitiés l'une contre l'autre d'une façon inébranlable.

Dans le trou C s'engage un petit piston qui reçoit l'action du levier DF de la manière suivante : la pièce de fonte BB est couverte d'une cloche en bronze munie d'une boîte à bourrage par laquelle passe un piston en acier E de 0^m020 de diamètre, sur lequel vient s'appuyer le levier DF, figure 1. Ce piston transmet la pression au petit piston C, qui comprime à son tour la poudre qui se trouve en L. La cloche en bronze est pourvue de robinets à ajutages qui permettent de la réunir à une machine pneumatique.

Ceci posé, voyons quelle pression nous pouvons exercer avec cet appareil.

La distance entre le point d'appui du levier DF et de la résistance étant de 0^m120, et le levier ayant 1^m50, toute action exercée en F devra être multipliée par 12,5 pour connaître son effet au point d'application du levier sur le piston.

Pour déterminer l'effort exercé par le poids du *levier lui-même*, lorsqu'il ne se trouve chargé d'aucun autre poids, j'ai placé au point d'application M un dynamomètre et j'ai constaté, *en moyenne*, un effort de 150 kilogrammes. Je dis *en moyenne*, voici pourquoi : on peut se servir du dynamomètre de deux façons différentes, ou bien écraser le dynamomètre par l'abaissement du levier jusqu'à équilibre, ou bien éléver lentement le dynamomètre jusqu'à entraînement du levier. Les résultats obtenus dans ces cas ont différé au maximum de 9 kilogrammes ; le nombre 150 kilogrammes, cité plus haut, résulte de déterminations faites en suivant les deux méthodes.

Comme le cylindre dans lequel s'effectue la pression a un diamètre de 0^m008, soit une surface de $\frac{1}{2}$ centimètre carré, on peut calculer que, à vide, l'appareil exerce déjà une pression de 260 atmosphères sur un objet placé dans la matrice. La tige L pouvant être chargée de poids jusque 1,000 kilogrammes, vu les dimensions données aux parties de l'appareil, il est facile de voir que la pression qu'on pourra obtenir sera, au minimum, de 260 atmosphères et, au maximum, de 25,520. Dans les expériences que j'ai faites jusqu'aujourd'hui, je n'ai cependant pas dépassé 10,000 atmosphères, parce que, sous cette pression déjà, le piston en acier C subit un écrasement permanent qui nécessite son remplacement après chaque opération.

Il est facile de se convaincre qu'avec cet appareil on ne peut que difficilement agir à des températures élevées. La nécessité d'avoir recours à un levier pour connaître la pression exercée et d'opérer

dans le vide oblige à mettre en contact des pièces métalliques très fortes, qui rendent impossible d'élever exclusivement la température de la matrice. Ces motifs m'ont déterminé à renoncer à opérer dans le vide les compressions à température élevée et j'ai fait construire, à cet effet, l'appareil suivant, qui ressemble beaucoup à celui que j'ai employé dans mes recherches préliminaires, mais dont une partie des défauts est éliminée.

Ici aussi la matrice est de deux pièces. Elle se compose (fig. 3) de deux blocs d'acier fondu *a* et *b*, s'emboitant l'un dans l'autre, grâce à une rainure large pratiquée dans *b* et à une languette ménagée

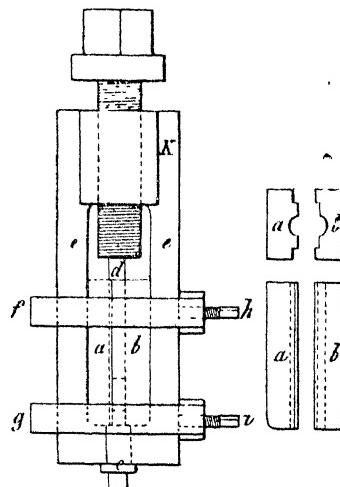


Fig. 3.

dans *a*. Un trou cylindrique de 0^m008 de diamètre est foré dans l'axe de ces deux blocs réunis. C'est dans ce trou que l'on place les poudres à comprimer. Elles sont soutenues, par-dessous, par un piston fixe *c* et elles reçoivent par-dessus la pression par un piston *d*.

Cette matrice s'engage dans une rainure creusée dans une pièce d'acier fondu très solide *e*, dans la partie supérieure de laquelle on a taillé un écrou *K*. La partie inférieure reçoit, à pas de vis, le piston *c* dont il vient d'être question.

Deux étriers *f* et *g* servent à serrer les joues de la pièce *e* contre la matrice et à empêcher ainsi toute ouverture de ses parties. A cet effet, la pièce *e* forme légèrement *coin* à l'extérieur et les étriers,

enfoncés de force, agissent comme des fretttes; de plus, ils sont encore serrés sur place par les vis *h* et *i*.

Dans l'écrou K s'engage une vis à tête carrée qui est manœuvrée par une clef de 1^m50 de long. Le pas de la vis est de 0^m005, comme il l'étair dans mon appareil primitif; je puis donc évaluer la pression maxima réelle que l'on peut exercer à 20,000 atmosphères.

Pour agir à chaud au moyen de cet appareil, voici comment on opère..

La matrice ayant été remplie, à froid, de la poudre à comprimer et l'appareil étant fretté, on le place entre des doubles de bois dans un étau. On le chauffe ensuite au moyen d'une lampe à alcool, et quand un morceau d'étain qu'on a placé sur la matrice, fond, on donne la pression; on est certain alors d'avoir agi à la température de fusion de l'étain, c'est-à-dire à 225°. Il est inutile d'ajouter que si l'on veut opérer à d'autres températures, on remplacera l'étain par des substances convenablement choisies, telles que le bismuth qui fond à 267°, le plomb qui fond à 325°, le zinc qui fond à 412°, etc.

Je n'ai pas comprimé toutes les substances avec lesquelles j'ai expérimenté, à haute température; celles qui m'ont donné de bons résultats à la température ordinaire n'ont été comprimées qu'au moyen du premier appareil. On verra, du reste, que pour plusieurs corps une élévation de température est de moindre influence qu'on n'aurait pu le supposer.

CHAPITRE III.

Résultats obtenus.

Je passe maintenant à la relation des résultats obtenus en soumettant à une pression plus ou moins forte des substances diverses. Celles-ci, au nombre de 85, se divisent comme il suit :

1. Métaux.	8
2. Metalloïdes	6
3. Oxydes et sulfures	10
4. Sels.	32
5. Corps carbonés	19
6. Mélanges différents au nombre de 8, comprimés en vue de vérifier l'action de la pression sur la combinaison des corps.	

§ 1. — Métaux.

Ils sont rangés suivant la facilité avec laquelle ils se soudent et ont été essayés, excepté le zinc, à la température de 14°.

1. *Plomb.*

De la limaille de plomb, comprimée dans le vide, sous une pression de 2,000 atmosphères environ, se prend en une masse compacte dans laquelle il est impossible de retrouver le moindre vestige des grains de limaille, même à l'examen microscopique. La limaille de plomb se soude en *un seul bloc, identique à un bloc obtenu par fusion.*

Sous une pression de 5,000 atmosphères, le plomb ne résiste plus à la poussée du piston de l'appareil. Il fuit, *comme s'il était liquide*, dans toutes les fentes de l'appareil et le piston est pressé jusqu'au fond du cylindre. Quand on ouvre l'appareil, on trouve partout des lamelles minces de plomb, qui ont exactement l'aspect de celles qu'on obtient par le laminage.

Le poids spécifique du plomb soudé sous pression a été trouvé égal à 11.5015 au lieu de 11.5.

J'appelle dès maintenant l'attention sur ce fait que le plomb ne résiste pas à une pression de 5,000 atmosphères, non seulement parce qu'on trouvera souvent plus tard des faits semblables, mais surtout parce qu'il y a là une confirmation des expériences de M. Tresea sur *l'écoulement des solides.*

2. *Bismuth.*

Le bismuth est un métal très cassant; il est facile de le pulvériser; nonobstant cela, il se soude sous pression avec facilité.

De la poudre fine de bismuth, soumise à une pression de 6,000 atmosphères, se prend en un bloc identique à ceux obtenus par fusion. Quand on casse ce bloc au marteau, on trouve la *cassure cristalline*, comme celle du métal qui a été fondu. Ce fait remarquable ne se produit pas seulement chez le bismuth; nous le rencontrerons chez presque tous les corps qui se soudent sous pression, et nous examinerons les conséquences qu'on peut en tirer.

La densité du bismuth comprimé est 9.8955, au lieu de 9.9 : donc identique.

5. *Étain.*

La liaison de la limaille d'étain est tout aussi parfaite que celle de la limaille de plomb ou de la poudre de bismuth sous une pression de 5,000 atmosphères. A 5,000, l'étain commence à couler par les joints de la matrice, mais cet écoulement s'arrête bientôt; il reprend sous une pression de 5,500 atmosphères, s'arrête de nouveau, reprend sous une charge plus forte et ainsi de suite jusque 7,500 atmosphères, où la coulée est continue.

4. *Zinc.*

La limaille de zinc se soude complètement sous 5,000 atmosphères; le bloc commence à peine à couler sous 7,000.

La liaison de la limaille de zinc est intéressante à observer de plus près, parce que, se faisant avec assez de peine, on peut voir facilement qu'elle ne dépend, en somme, que du contact intime des particules. Ce que révèle l'examen des blocs de zinc s'applique d'ailleurs à tous les corps, sans aucune exception.

Quand on presse de la limaille de zinc sous 260 atmosphères seulement, *les grains ne se soudent pas*. Sous une pression de 700 atmosphères, il y a un commencement de liaison; on peut retirer un bloc du compresseur, mais il se laisse casser très facilement et tombe alors en poussière. Quand on le regarde au microscope, sous un grossissement de 50 diamètres seulement, on voit très distinctement *l'existence de vides entre les grains de limaille*; ceux-ci ne se touchent que par quelques points. Sous 2,000 atmosphères, l'union est telle qu'on peut limer le bloc, mais quand on le martèle, il se brise. La cassure, vue au microscope, présente encore des espaces vides entre les grains de limaille, en nombre bien moins considérable cependant; de plus, on distingue très nettement des grains qui se sont entièrement soudés. Sous 4,000 atmosphères, les vides ont disparu davantage encore; il n'en reste que de très rares, qu'on a souvent de la peine à découvrir, et enfin sous 5,000 atmosphères la continuité est parfaite dans le bloc; aussi peut-on le pincer fortement dans un étai, le limer, le marteler comme un bloc obtenu par fusion.

J'ai comprimé ensuite de la poudre de zinc à la température de 150° environ, température à laquelle ce métal est le plus malléable. La poudre se soude mieux encore : le bloc a une *cassure cristalline*.

5. Aluminium.

Sous une pression de 4,000 atmosphères, la liaison de la limaille est encore faible : on ne peut limer le bloc obtenu sans arracher les grains de limaille primitifs. Sous 5,000 atmosphères, le bloc peut être limé, mais il est encore cassant au marteau. 6,000 atmosphères de pression rendent la liaison parfaite, l'aluminium commencée à être plastique. Le poids spécifique du bloc est de 2.5615, c'est-à-dire égal à celui d'un bloc fondu.

6. Cuivre.

Le cuivre en limaille se comporte comme l'aluminium.

7. Antimoine.

J'ai comprimé de la poudre d'antimoine aussi fine que possible et non de la limaille, parce que, l'antimoine en poudre fine étant tout à fait dépourvu d'éclat métallique, il devenait intéressant de savoir à quel moment cet éclat reparaitrait.

L'antimoine se soude plus difficilement que le cuivre ou l'aluminium. Sous une pression de 5,000 atmosphères, la surface du bloc obtenu reprend l'éclat métallique, mais le centre reste pulvérulent et gris mat. En variant la pression à partir de 5,000 atmosphères, on peut suivre les progrès de la liaison ; l'éclat métallique qui paraît d'abord à la surface, gagne de plus en plus la profondeur, ce qui est naturel puisque dans le milieu de la poudre il y a plus de force perdue qu'à la surface.

8. Platine.

Enfin, j'ai soumis à la pression de la mousse de platine. Sous 5,000 atmosphères, il y a un commencement de liaison, la surface du bloc obtenu a l'éclat métallique, mais le bloc lui-même est encore friable, la cassure terne. Je ne suis pas parvenu, à l'aide de pressions plus élevées, à obtenir une liaison aussi parfaite qu'avec les métaux précédents.

Si l'on récapitule les résultats obtenus, on remarque que les métaux ont la faculté de se souder sous pression, mais que cette faculté est variable d'une espèce à l'autre : elle est très développée chez le plomb et sous pression égale se manifeste faiblement chez le platine. Si l'on se demande avec quelle propriété physique cette faculté est en rapport, il saute aux yeux qu'elle est en relation

inverse avec la *dureté*; l'ordre des métaux précédents est précisément celui de leur dureté.

Cela étant, on peut généraliser ce résultat et dire que des métaux plus mous que le plomb, tels que le sodium ou le potassium, se souderont sous une pression plus faible que le plomb et que des fragments de métaux plus durs que le platine ne se souderont que sous des pressions plus considérables. La dureté d'un corps allant, en général, en diminuant quand sa température grandit, nous pourrons conclure que les métaux se souderont d'autant plus facilement à des températures élevées qu'ils deviendront plus mous. Ainsi, le fer qui se ramollit fortement avant de fondre, se soude avec facilité.

Il est à peine nécessaire d'ajouter que l'on ne pourra pas, en pratique, souder par la pression de la poudre d'acier ou de la poudre de corps plus durs encore, parce que, pour réussir, il faut que la matière qui sert à la construction de la matrice soit plus dure que le corps à souder, sinon elle serait pénétrée par celui-ci. D'un autre côté, de ce résultat, *négatif à priori*, on ne peut pas conclure que l'acier n'ait pas la faculté de se souder sous pression, pas plus qu'on ne peut conclure de ce que l'on n'a pas encore fondu l'osmium, que ce métal soit infusible.

§ 2. — Métaalloïdes.

1. *Soufre*.

Le soufre se présentant sous trois états allotropiques différents, j'ai essayé successivement ces trois variétés.

1° Du soufre prismatique transparent, fraîchement préparé, a été soumis à une pression de 5,000 atmosphères à la température de 15°; il s'est moulé en un bloc opaque, beaucoup plus dur que ceux qu'on obtient par fusion. Examiné au microscope dans la cassure, il s'est montré identique au *soufre octaédrique*. Il y avait lieu de soupçonner la transformation de la variété prismatique en variété octaédrique.

Pour m'assurer de la chose, j'ai déterminé le point de fusion d'un fragment du bloc de soufre formé et je l'ai trouvé à 115°; or, le soufre prismatique fond, comme on sait, à 120° et le soufre octaédrique de 111° à 114°. La densité du bloc était d'ailleurs de 2.0156 au lieu de 2.05, qui est celle du soufre octaédrique; le soufre prisma-

tique a une densité de 4,96. Ces faits s'accordent pour témoigner de la transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique.

2. *Soufre plastique.*

Du soufre plastique, fraîchement préparé, supporte sans modification immédiate une pression de 5,000 atmosphères, mais une pression de 6,000 le change en quelques instants en soufre octaédrique. Ce changement commence à s'effectuer sous 5,000 atmosphères; la surface du bloc se couvre alors d'une croûte cassante de soufre octaédrique, tandis que l'intérieur reste plastique.

Ainsi, si l'on oblige, par un effort mécanique, le soufre prismatique ou le soufre plastique à prendre la densité plus grande du soufre octaédrique, le soufre prend l'état allotropique qui correspond à la plus grande densité. Ce fait n'est pas isolé, nous le rencontrerons par la suite sous une forme variée.

3. *Soufre octaédrique.*

Ce soufre se soude sous pression avec grande facilité; il suffit d'une pression de 5,000 atmosphères pour obtenir des blocs irréprochables.

4. *Phosphore amorphe.*

Le phosphore rouge qui a servi a été lavé, au préalable, à l'alcool et à l'eau, puis séché à 120°.

Sous une pression de 6,000 atmosphères, la poudre ne se soude presque pas dans l'intérieur du bloc, elle s'agglomère seulement, mais il en est autrement de la surface et surtout des endroits où il y a eu glissement ou bien laminage du phosphore entre le piston et le cylindre de l'appareil. Là le phosphore a pris, d'une manière complète, un *éclat métallique gris d'acier* et il est compact. Cette pellicule métallique était trop mince pour que l'on pût s'assurer si elle était bien formée de phosphore de la variété métallique que l'on obtient en chauffant du phosphore amorphe, dans le vide, à une température de 500°, ou en dissolvant au rouge du phosphore dans du plomb et laissant cristalliser, mais elle en avait entièrement l'aspect.

Sous une pression plus forte, 10,000 atmosphères, les phénomènes précédents ont été mieux accusés, mais ils n'ont pas changé de caractère.

S'il est permis de tirer une conclusion du fait précédent, il paraît-

trait que le phosphore amorphe se changerait, sous pression suffisante, en phosphore métallique qui est cristallin, comme on sait, et d'une densité plus grande que le phosphore amorphe (*); en un mot, on serait en présence d'un phénomène du même ordre que celui que le soufre a permis de constater.

5. *Carbone amorphe.*

Le carbone amorphe obtenu par la calcination en vase clos du sucre ne se soude absolument pas, même sous la plus forte pression que j'ai pu déterminer. Ce corps paraît doué d'une élasticité énorme. En effet, la matrice de l'appareil avait été remplie de ce carbone en poudre jusqu'à une certaine hauteur, puis le piston a été enfoncé à la main d'abord et enfin par l'action de la plus forte pression; lorsque l'appareil a été ouvert ensuite, j'ai retrouvé le carbone occupant *le même volume dans la matrice* que celui qu'il avait pris sous l'effort de la main, et les fragments n'accusaient aucune trace de liaison ni même d'agglomération.

6. *Graphite.*

Cette variété de carbone a donné des résultats différents. Sous une pression de 5,500 atmosphères déjà, le graphite en poudre se prend en un bloc qui présente la même solidité qu'un morceau de graphite naturel.

§ 3. — Oxydes.

1. *Peroxyde de manganèse.*

Du peroxyde de manganèse pur, obtenu par la calcination du nitrate de manganèse, a été soumis à une pression de 5,000 atmosphères. Il s'est formé un bloc d'une grande dureté, absolument noir, tandis que la poudre était brun foncé; la cassure de ce bloc était brillante et, vue au microscope, elle se présentait avec un aspect cristallin identique à celui de la *pyrolucite naturelle*. J'ai montré ce produit — comme les autres d'ailleurs — à un assez grand nombre de personnes compétentes, entre autres à mon collègue et ami

(*) Voir V. von RICHTER, *Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Bonn, 1875, p. 420.

M. L.-L. de Koninck, et toutes ont été de cet avis qu'il n'y avait aucune différence apparente entre le peroxyde de manganèse en bloc que j'avais obtenu et la pyrolucite naturelle.

Je ferai remarquer qu'ici encore le fait de la soudure de la poudre paraît accompagné de la cristallisation de la matière.

2. *Alumine.*

La substance employée a été obtenue par précipitation du sulfate d'aluminium par le carbonate d'ammonium, lavage et dessiccation à 140°.

Sous 5,000 atmosphères, cette matière se soude, elle devient *translucide* avec tendance à la *transparence*, elle acquiert un reflet bleuâtre et ressemble entièrement à l'espèce minérale connue sous le nom de *halloysite*, qui est un silicate hydraté d'aluminium.

Dans aucun cas, les blocs d'alumine, obtenus n'ont présenté une grande dureté : ils se laissaient facilement entailler au couteau ; il paraît donc sans fondement de conclure que si la pression avait été plus forte l'alumine se serait changée en *corindon* ou en une variété analogue. Sous cette pression de 5,000 atmosphères, elle coule déjà comme un liquide ; je n'ai donc pu la soumettre à une pression plus forte.

3. *Oxyde jaune de mercure.*

Ce corps se soude difficilement sous l'action de la pression ; 4,000 atmosphères laissent le centre de la masse pulvérulent, mais à la surface et surtout où il y a eu glissement ou laminage, l'oxyde devient transparent et se soude. L'examen microscopique révèle que toute la surface du bloc est comme couverte d'un vernis jaune brunâtre transparent ; on peut l'enlever en écailles. Toute cette surface était parsemée de fines gouttelettes de mercure ; d'autre part, le cylindre du compresseur était terni ; il y a eu donc réaction chimique entre l'oxyde de mercure et le fer de l'appareil.

Une pression plus forte donne plus de vigueur aux phénomènes précédents.

4. *Oxyde rouge de mercure.*

Se comporte comme le précédent ; la surface du bloc est, comme tantôt, transparente, jaune brunâtre.

5. Silice.

Ce corps donne un résultat nul. J'ai employé du sable fin et de la silice précipitée et séchée : sous les plus fortes pressions, il n'y a qu'un commencement de liaison.

Cet échec provient de la dureté trop grande de la silice ; en effet, le cylindre d'acier du compresseur était *incrusté de grains de sable* et fortement détérioré.

Il est clair que si le cylindre n'offre pas la résistance nécessaire pour s'opposer à la fuite de la substance à comprimer, il devient impossible de lui faire supporter une pression suffisamment élevée.

§ 4. — Sulfures.

1. Sulfure de zinc.

Je me suis servi de sulfure de zinc amorphe obtenu par voie chimique.

Une pression de 5,000 atmosphères soude la poudre blanche amorphe de ce sulfure en une masse compacte, très dure et qui est intéressante sous plus d'un rapport. Ainsi toute la surface extérieure du bloc obtenu avait un commencement d'éclat métallique gris, l'intérieur, au contraire, avait un aspect saccharoïde et se composait d'un amas de fragments de cristaux parfaitement transparents : ils rappelaient tout à fait la blende naturelle.

2. Sulfure de plomb.

La poudre a été obtenue par précipitation chimique.

La poudre noire amorphe de cette substance se soude sous une pression de 6,000 atmosphères et cristallise. Le bloc obtenu possède, à sa surface, un éclat métallique parfait, identique à celui de la galène naturelle. Au microscope, on ne saisit pas de différence entre ces corps.

La cassure du bloc est conchoïde noire, mais elle présente des points cristallins assez nombreux, brillants, feuillettés comme la galène. Nous voyons donc ici également que les parties de la surface qui ont été mieux soutenues dans la matrice, ont pris un éclat métallique plus continu ; le centre est un mélange de cristaux et de sulfure de plomb amorphe.

3. *Sulfure d'arsenic.*

Obtenu aussi par précipitation chimique.

Ce corps cristallise, en se soudant, sous une pression de 6,000 atmosphères. La poudre amorphe jaune se change en une masse compacte rougedâtre à cassure saccharoïde, dans laquelle on découvre, au microscope, des cristaux brisés de dimension relativement forte.

Le sulfure d'arsenic obtenu par précipitation n'est pas amorphe; on y découvre, au microscope, de très petits cristaux; ces cristaux paraissent s'être soudés en d'autres plus grands sous la pression à laquelle ils ont été soumis.

4 et 5. *Sulfure de mercure et sulfure de fer.*

Ces corps se soudent difficilement sous l'action de la pression; ils s'agglomèrent, mais la masse obtenue reste friable. On n'observe aucun changement physique après la compression, aucun vestige de cristallisation. L'agglomération est surtout impérfecte chez le sulfure de fer qui a été fondu; ce corps est très dur et s'incruste, sous pression, dans le cylindre de l'appareil.

§ 5. — Sels.

a. CHLORURES, BROMURES, IODURES.

1. *Chlorure d'ammonium.*

De la poudre obtenue par sublimation s'est soudée d'une manière parfaite sous une pression de 4,000 atmosphères. Le bloc obtenu était comparable à de la gélatine sèche sous le rapport de la transparence. Il avait un aspect corné et présentait une grande dureté.

2. *Chlorure de potassium.*

Des fragments de ce corps se soudent avec facilité sous une pression de 5,000 atmosphères : on obtient des blocs qui présentent des parties transparentes comme du verre.

3. *Chlorure de sodium.*

La liaison de ce corps est également facile et conduit à des blocs très translucides, parfaitement transparents sur les bords.

4. *Chlorure de plomb.*

Les petits cristaux de chlorure de plomb se soudent en un bloc très dur, opaque en masse, mais transparent comme du verre où il a subi un laminage.

5. *Chlorure mercurique* ($HgCl_2$).

Bloc opaque très dur.

6. *Bromure de potassium.*

Se comporte comme le chlorure de potassium; la liaison est parfaite, le bloc obtenu est transparent et, sous une pression dépassant 5,000 atmosphères, la substance s'écoule comme un liquide.

7. *Bromure de plomb.*

Identique au chlorure de plomb.

8. *Iodure de potassium.*

Ne diffère en rien du chlorure ou du bromure de potassium.

9. *Iodure de mercure* (HgI_2).

Ce corps est le plus intéressant de cette série, parce qu'il montre d'une façon saisissante le rôle que joue le pouvoir de cristalliser dans la soudure des poudres.

L'iодure de mercure que j'ai employé a été obtenu par précipitation et lavé à froid; la poudre rouge vive était amorphe et ne présentait, vue au microscope, que de rares cristaux.

Sous une pression de 4,000 atmosphères déjà, elle se soude en un bloc dont la surface est transparente jusqu'à une faible épaisseur. La cassure du bloc scintille dans un rayon de lumière vive; elle a une couleur un peu violacée et, au microscope, elle se présente comme un *amas de fragments de cristaux transparents*. Par places isolées, on trouve encore de la poudre amorphe qui contraste avec les cristaux et dont la couleur moins violacée appelle l'attention.

Des fragments de blocs d'iодure de mercure, ainsi formés, ont été comprimés de nouveau; ils se sont soudés et l'on peut même dire *pétris*, comme s'ils avaient été pâteux.

b. SULFATES.

10. *Sulfate de sodium cristallisé* ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$).

Se soude avec grande facilité sous 5,000 atmosphères et ne

- supporte pas une pression de 5,000 atmosphères; il s'écoule complètement sous cette charge.

11. *Sulfate de zinc cristallisé* ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$).

- Se soude sous 5,000 atmosphères en un bloc très dur, d'une homogénéité parfaite, transparent sur les bords.

12. *Sulfate de cuivre cristallisé* ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

On sait que ce sel, qui est bleu foncé quand il est en grands cristaux, est presque blanc en poudre fine. Le retour de cette couleur bleu foncé permet de saisir facilement le degré de liaison de la poudre.

Sous une pression de 5,000 atmosphères, il y a un commencement de liaison : la masse n'est bleue que sur les bords; à 4,000 atmosphères, elle est bleue partout, mais plus pâle cependant qu'un cristal de la même substance; enfin, à 6,000 atmosphères, la couleur bleue a entièrement reparu, et le bloc obtenu était transparent et plus dur qu'un cristal.

(Ce sulfate de cuivre réagit, quoique à l'état solide, avec le fer du compresseur; le cylindre était couvert intérieurement d'une légère pellicule de cuivre métallique.)

13. *Sulfate d'aluminium sec.*

Liaison imparfaite, même sous 6,000 atmosphères; il ne se manifeste aucune tendance à la transparence.

14. *Alun ammoniacal.*

Semblable au précédent.

15. *Gypse.*

La liaison de la poudre de ce corps est aussi imparfaite; les blocs qu'on obtient sont durs, à la vérité, mais en les forant on les brise en morceaux.

16, 17 et 18. *Sulfate de zinc anhydre. sulfate de plomb et sulfate d'aluminium anhydre.*

La poudre d'aucun de ces trois sulfates ne se soude, même à la plus forte pression. Remarquons encore une fois que ces trois corps sont amorphes et qu'ils n'ont aucun, lorsqu'ils sont anhydres, un pouvoir de cristalliser bien prononcé.

A chaud, à la température de fusion de l'étain, la liaison a lieu : on

obtient des blocs durs dont la surface est couverte d'une couche transparente, épaisse pour le sulfate de plomb et faible pour les autres corps.

c. AZOTATES.

19. *Azotate de potassium.*

Comme je l'avais déjà constaté lors de mes expériences préliminaires, ce corps se soude avec facilité. Il suffit d'une pression de 2,000 atmosphères pour obtenir, au moyen d'une poudre, un bloc parfaitement homogène, translucide sur les bords. Sous une pression de 3,000 atmosphères, il devient plastique comme de la cire.

20. *Azotate de sodium.*

Semblable au précédent. Il en diffère seulement par une tendance moins marquée à la transparence.

d. CARBONATES.

•21. *Carbonate de sodium sec amorphe.*

Ce sel s'agglomère sous une pression de 5,500 atmosphères et forme un bloc solide opaque, dans lequel on trouve encore facilement les grains constituants.

22. *Carbonate de sodium cristallisé* ($\text{Na}^2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Le sel cristallisé se soude avec facilité; on obtient des blocs transparents comme du verre, par places. Sous une pression de 5,500 atmosphères, le sel s'écoule lentement.

23. *Carbonate de zinc précipité.*

Se soude en blocs durs opaques sous une pression de 7,000 atmosphères.

24. *Craie.*

Ce carbonate se lie, sous une pression de 5,000 atmosphères, en blocs qui ont la même consistance et la même dureté que les bâtons de craie qui servent à l'écriture; il ne devient jamais plastique.

25. *Spath d'Islande.*

Le spath d'Islande forme des blocs sous 6,000 atmosphères, mieux soudés, plus durs que les blocs de craie, mais la liaison est cependant imparfaite.

26. *Carbonate de plomb* (précipité).

Résultat nul sous toute pression.

e. 27. *Hyposulfite de sodium*.

Ce sel se soude facilement. Sous une pression de 4,000 atmosphères, on obtient des blocs transparents comme du verre dans lesquels toute trace de fragments a par conséquent disparu. Sous une pression plus forte, ce corps est plastique et coule comme un liquide.

f. **PHOSPHATES.**

28. *Phosphate de sodium* ($\text{Na}^2\text{HPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Sous 5,000 atmosphères, il se prend en un bloc qui a tous les caractères physiques du précédent.

29. *Phosphate d'aluminium* précipité.

6,000 atmosphères de pression transforment la poudre de ce corps en une masse translucide, transparente sur les bords, très dure, à cassure porcelanique.

50. *Borax cristallisé*.

Ce corps se soude difficilement. Sous une pression de 7,000 atmosphères, on obtient un bloc, dur à la vérité, mais dans lequel la cassure passe entre les fragments soudés et non à travers ceux-ci.

51. *Borax fondu*.

Liaison presque nulle.

52. *Verre*.

Le verre est également trop dur pour se souder sous pression dans un appareil en acier. Les fragments de verre s'incrustent dans le cylindre, déjà sous une pression de 6,000 atmosphères. Quand on ouvre l'appareil, le bloc en voie de formation se brise immédiatement.

§ 6. — **Corps carbonés.**

1. *Cire*.

Le résultat de la compression de fragments de cire était à prévoir; aussi ai-je eu plutôt pour objet, en expérimentant avec cette substance, de connaître avec quelle facilité la liaison a lieu.

A une température de 15°, sous la pression minima de l'appareil, soit 260 atmosphères, la liaison est déjà parfaite; la plus forte pression que la cire puisse supporter à cette température est d'environ 500 atmosphères; sous 700, elle s'écoule comme de l'eau.

2. *Paraffine.*

Ce corps se soude presque aussi facilement que la cire, mais, chose assez curieuse, bien que la paraffine cède plus facilement, dans les conditions ordinaires, que la cire à un instrument tranchant et paraît alors plus molle, elle supporte mieux la pression; c'est ainsi qu'elle ne s'écoule que sous 2,000 atmosphères et on peut l'obtenir en blocs plus transparents que ceux qui ont été fondus.

3. *Camphre.*

Des fragments de cristaux de camphre représentent la masse qui se soude le plus parfaitement sous l'action de la pression. On obtient déjà sous 5,000 atmosphères un bloc de camphre *de la plus grande transparence*, dans lequel n'existe même plus la moindre fissure.

4. *Gomme arabique.*

De la gomme arabique en poudre fine se soude sous 5,000 atmosphères en un bloc translucide dans lequel on ne peut trouver la trace de grains. La cassure de ce bloc est identique à celle d'un morceau de gomme obtenu par évaporation de sa solution. Ce corps, qui est très cassant dans les conditions ordinaires, est plastique sous la pression de 5,000 atmosphères et reçoit, avec la plus grande facilité, l'empreinte d'objets durs.

5. *Amidon.*

Les résultats obtenus avec ce corps sont intéressants.

Lorsque la pression a atteint 6,000 atmosphères, l'amidon se soude en un bloc d'une grande dureté et *transparent sur les bords*. A l'aide du microscope, on voit que toute la surface du bloc est d'une transparence parfaite jusqu'à une certaine profondeur. En enlevant cette pellicule et en l'examinant attentivement, il est impossible d'y trouver la trace de grains d'amidon, même en s'a aidant d'un fort grossissement. On ne peut mieux comparer cette pellicule qu'à celle qui se forme quand on abandonne à l'évaporation une couche mince d'empois.

La cassure du bloc d'amidon est porcelanique et les arêtes des fragments sont assez dures pour trancher la peau de la main.

J'ai comprimé ensuite de l'amidon humide sous 5,000 atmosphères.

Il s'est produit un partage dans la masse. Toute l'eau a formé avec une partie de l'amidon de l'empois qui s'est écoulé du cylindre et il est resté dans celui-ci de l'amidon sec. Quand l'amidon est assez humide pour former pâte, il fuit sous le piston de l'appareil et on ne peut le comprimer. En résumé, l'amidon perd sa texture organisée sous forte pression, et il forme, à froid, de l'empois avec l'eau.

6. *Ouate.*

Les résultats obtenus avec l'amidon m'ont engagé à comprimer de la cellulose. Celle-ci se comporte autrement que l'amidon : lorsque la ouate est sèche, il n'y a pas de liaison entre les fibres même sous une pression de 10,000 atmosphères ; quand elle est humide, au contraire, et qu'on la soumet à une pression de 6,000 atmosphères, *elle perd complètement sa texture organisée*. Les longues fibres sont comme bâchées en fragments imperceptibles. Au microscope, on reconnaît cependant la texture fibreuse des fragments.

Ce résultat est facile à interpréter ; en effet, les fibres humides sont gonflées par l'eau, et par la compression les poches qui retiennent l'eau se déchirent, les fibres se coupent.

7. *Cire à cacheter.*

Se soude et se moule, sous une pression de 5,000 atmosphères, à la température de 16° comme si elle était fondue.

8. *Colophane.*

Se soude plus difficilement, la trace de la réunion des fragments ne s'efface pas.

9. *Éosine.*

Cette substance colorante est fournie aujourd'hui par le commerce à l'état de poudre rouge ; au microscope, on voit que les grains de cette poudre sont de petits cristaux.

Sous une pression de 4,000 atmosphères déjà, ces petits cristaux se soudent en un bloc *de couleur verte chatoyante*. Brisé, les surfaces de rupture montrent un mélange de parties vertes et de parties

rouges. L'examen microscopique apprend que toutes les parties vertes sont des surfaces de cristaux et les parties rouges des fragments de cristaux.

L'éosine devient donc, par la pression, comme la fuchsine, verte par réflexion.

10 et 11. *Houille maigre et houille grasse.*

De la poudre fine de houille, grasse ou maigre, se soude sous une pression de 6,000 atmosphères en un bloc solide *brillant* et qui, sous cette pression, se moule avec la plus grande facilité. Ainsi la houille, si cassante dans les conditions ordinaires, devient plastique sous une pression suffisante; ceci peut servir à comprendre comment les plis des terrains anciens ont pu se faire.

12. *Tourbe.*

J'ai comprimé de la tourbe hollandaise de la province de Drente et de la tourbe belge des environs de Spa. Ces deux variétés étaient de couleur brunâtre et présentaient encore beaucoup de matières à texture organisée. •

Sous une pression de 6,000 atmosphères, la tourbe se change en un bloc noir brillant, dur, ayant *tout l'aspect physique de la houille*; la cassure des bords de ces blocs présentait même, vue au microscope, l'allure feuillettée de la houille. *La texture organisée avait complètement disparu.* Enfin, sous cette pression de 6,000 atmosphères, la tourbe est plastique et s'écoule dans les fentes du compresseur.

La ressemblance physique de ce produit avec la houille était telle que toutes les personnes auxquelles je l'ai montré, sans les prévenir de l'origine, l'ont pris pour un fragment de houille.

J'ai chauffé des morceaux de ces blocs en vase clos et j'ai obtenu un coke gris, à éclat métallique imparfait, compact, ne différant en rien du coke obtenu au moyen de la houille.

Ces résultats montrent, je crois, que la pression n'a pas dû être étrangère à la formation de la houille dans la nature. On se souvient que M. Frémy a présenté à l'Académie des sciences de Paris un travail (*) dans lequel il a démontré que les principaux corps contenus dans la cellule des végétaux, soumis à la double influence

(*) *Comptes rendus*, séance du 26 mai 1879, p. 1048.

d'une température de 200 à 200° de la pression, produisent des substances qui présentent une grande analogie avec la houille.

D'après ce que je viens de faire connaître, une élévation de température est inutile pour changer la tourbe en houille et il est infiniment probable même que la surface de la terre n'a pas été soumise, depuis l'époque bouillière, à une température de 200 à 500°. Du reste, M. Frémy pense lui-même que les végétaux, avant de devenir de la houille, se seraient changés en tourbe, ce qui se fait sans grande élévation de température. Le procédé de la formation de la houille pourrait donc avoir été celui-ci :

1° Changement des substances végétales en tourbe par la fermentation sous l'eau;

2° Changement de la tourbe en houille sous l'action de la pression.

13. Noir animal.

Résultat négatif sous toute pression.

14. Acide oxalique.

Se soude facilement en un bloc présentant un commencement de transparence.

15. Acide tartrique.

Liaison moins parfaite que celle de l'acide oxalique.

16. Sucre.

Liaison imparfaite : le bloc reste friable même lorsque la pression a été de 6,000 atmosphères.

17. Acétate de potassium.

Ce sel se soude parfaitement : les blocs obtenus sont très durs ; ils commencent à s'écouler sous la pression de 4,000 atmosphères.

18. Ferrocyanure de potassium.

Ce sel jaune est blanchâtre quand il est en poudre. Il se soude sous 5,000 atmosphères en une masse très dure, jaunâtre, mais qui manque de transparence.

19. Ferricyanure de potassium.

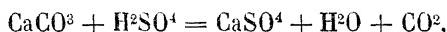
Il se soude beaucoup plus difficilement que le précédent.

§ 6. — Réactions chimiques déterminées par la pression.

On sait que si l'on compare la somme des volumes occupés par deux corps *avant* leur réaction chimique à la somme des volumes occupés *après* la réaction, on peut diviser les actions chimiques en deux classes bien distinctes.

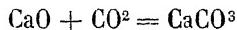
La première comprend les actions qui sont accompagnées d'une *augmentation* du volume occupé par les corps; la seconde comprend celles qui sont accompagnées d'une *diminution* du volume des corps réagissants.

Ainsi l'action de l'acide sulfurique sur le carbonate de calcium appartient à la première classe



parce que la somme des volumes $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ est plus grande que la somme des volumes $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (la pression restant la même, bien entendu).

D'autre part, la réaction



appartient à la seconde classe.

L'influence de la pression sur les réactions de la première classe a été étudiée surtout par Cailletet (*) et Pfaff (**).

D'après Cailletet, une pression variant de 60 à 120 atmosphères empêcherait l'action des plus forts agents chimiques; ainsi, le zinc ne réagirait plus sur l'acide sulfurique dans ces conditions.

Pfaff a vérifié les résultats de Cailletet. Il s'est servi pour cela d'un cristal de quartz, dans lequel on avait foré une cavité cylindrique; celle-ci était fermée par une plaque en gutta-percha couverte d'une autre en acier : l'appareil pouvait être exposé à une pression de 2,000 atmosphères sans s'ouvrir.

Ayant introduit dans la cavité de l'acide azotique étendu d'eau et du spath calcaire, Pfaff constata que la réaction s'arrêtait à la pression

(*) *Naturforscher*, t. V, p. 4.

(**) *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 1871.

de 60 atmosphères, la température étant de 10°15°; pour l'acide sulfurique et le zinc, la pression monta jusque 80 atmosphères, puis la réaction s'arrêta aussi. On constata également que le plâtre ne s'hydratatait pas sous une pression de 40 atmosphères et que le papier ne s'imbibait plus d'eau sous pression.

Je me suis surtout attaché à chercher l'effet de la pression sur les réactions de la seconde classe.

1^o Quand on mélange à froid de la limaille de cuivre avec du soufre grossièrement pulvérisé, il ne s'établit aucune action chimique entre ces deux corps sous la pression atmosphérique, mais, sous une pression de 5,000 atmosphères, la combinaison est *complète*. Il se forme du sulfure cuivreux (Cu^2S) *cristallisé* noir et on ne peut plus découvrir à l'aide du microscope la moindre parcelle de cuivre métallique. La réaction ne s'est donc pas seulement établie là où le cuivre et le soufre se touchaient, mais elle a gagné toute la masse du cuivre. L'examen du produit de la réaction fait naître cette conviction que le soufre a pénétré, pour ainsi dire, dans le cuivre, et non le cuivre dans le soufre; en effet, le soufre ayant été en excès par rapport au cuivre, on voit disséminés dans toute la masse les grains de soufre qui n'ont pas pris part à la réaction.

Ainsi, la réaction du soufre et du cuivre, qui n'a lieu dans les conditions ordinaires de pression qu'à une température élevée, se produit sous forte pression à la température ordinaire. La raison de ce fait se trouve sans doute dans la contraction qu'éprouve la somme des volumes de cuivre et de soufre mélangés pendant la combinaison : cette contraction est telle que 158 volumes de Cu + S deviennent 100 volumes de Cu^2S .

2^o Un mélange grossier de chlorure mercurique et de limaille de cuivre a été exposé à une pression de 5,000 atmosphères : il y a eu un échange complet entre le cuivre et le mercure. Vu au microscope, le produit de la réaction montrait, à la place de chaque grain de limaille de cuivre, une gouttelette de mercure : le cuivre avait formé du chlorure cuivreux (Cu^2Cl^2) avec la totalité du chlore; il ne s'est pas produit de chlorure cuivrique.

3^o On peut mélanger imparfaitement de l'*iodure de potassium bien sec* avec du *chlorure mercurique également sec* sans que les deux corps réagissent sensiblement; mais quand on comprime le mélange de ces corps, *qui est blanc*, à 2,000 atmosphères, il se forme un bloc

rouge composé d'iodure de mercure et de chlorure de potassium; toute trace de sel incolore disparaît et la masse se présente comme si les deux sels avaient coulé l'un dans l'autre.

4^o Les réactions précédentes sont conformes aux lois de l'affinité; ce sont des réactions directes, car le chlore a plus d'affinité pour le potassium que l'iode, et le cuivre a plus d'affinité pour le chlore que le mercure. Ces réactions ont donc lieu suivant la pente des affinités. On peut se demander si des réactions inverses ne se produiraient pas sous pression, comme elles ont souvent lieu lorsque les corps sont dissous ou lorsqu'ils sont portés à une température élevée.

Pour m'assurer de la chose, j'ai comprimé un mélange d'*iodure de potassium* et de *sulfure de mercure*. Le mélange s'est soudé en un bloc, mais il n'y a eu aucun vestige de réaction chimique.

5^o J'ai comprimé un mélange de sulfure ferreux et de soufre, dans l'espoir d'arriver à former du bisulfure de fer ou de la pyrite. Le produit de la compression n'a pas pris l'éclat métallique jaune de la pyrite, mais il était formé de sulfure de fer de couleur noire, *insoluble dans l'acide sulfurique*. Le soufre paraissait s'être dissous dans le sulfure ferreux. Je n'ai pas procédé à une analyse quantitative de cette substance, parce que le degré de pureté indispensable n'a pu lui être donné.

6^o Pour vérifier l'action de la pression sur les réactions de la première classe, j'ai comprimé un mélange d'oxyde de mercure et de soufre. Aucune réaction chimique n'a eu lieu, le soufre paraît seulement avoir dissous l'oxyde de mercure.

7^o J'ai comprimé ensuite un mélange intime d'acide tartrique et de carbonate de sodium sec; il ne s'est pas dégagé la moindre trace d'anhydride carbonique.

8^o Si l'on comprime, au contraire, du carbonate de sodium mélangé à de l'anhydride arsénique, il y a production abondante d'anhydride carbonique et formation d'arséniate de sodium.

S'il demeure donc vrai que la pression empêche les réactions qui sont accompagnées d'une augmentation de volume, on ne doit pas perdre de vue cependant que l'affinité chimique joue un rôle considérable dans le phénomène : c'est ce qui découle des expériences 7 et 8.

CHAPITRE IV.

Conclusions générales.

De l'ensemble des expériences que je viens de faire connaître, on peut conclure en premier lieu, je crois, que les corps solides jouissent de la propriété de se souder lorsqu'ils sont en contact intime.

Cette propriété est plus ou moins prononcée chez les différents corps, et elle paraît être une fonction de la dureté. Des corps mous se soudent facilement, des corps durs difficilement. Cependant, il semble que cette propriété dépende d'un autre élément encore.

D'après ce qui précède, nous pouvons diviser les corps en deux classes : les corps cristallisés ou accidentellement amorphes et les corps amorphes, à proprement parler. Tous les corps cristallisés ont montré la propriété de se souder, sans aucune exception, et même lorsque la poudre d'un corps accidentellement amorphe était comprimée, on retirait du compresseur un corps à cassure cristalline : la cristallisation s'était opérée sous l'influence de la pression. On doit conclure de là que l'état cristallin est, aussi bien que la mollesse, une des conditions de la liaison des corps solides et, de plus, que pendant que les grains d'une poudre se soudent, l'attraction des particules a lieu suivant les directions des axes cristallins.

Il est même probable que la mollesse n'est qu'une condition secondaire dans la production du phénomène de la liaison, qu'elle n'agit pas comme cause active, mais seulement parce qu'elle favorise le rapprochement parfait des particules solides sous l'influence de la pression et qu'elle n'empêche pas l'orientation des molécules dans la direction des axes cristallins.

D'un autre côté, la classe des corps amorphes, à proprement parler, comprend des substances qui se soudent très facilement — telle est la cire — et d'autres qui ne se soudent pas, comme le carbone amorphe. Nous devons donc distinguer deux qualités chez ces derniers et l'on est naturellement amené à rappeler une remarque faite depuis longtemps déjà ; il est des corps mous — tels que la poix — *qui coulent lentement à la température ordinaire sous une*

charge faible ou seulement sous l'action de leur propre poids; il en est d'autres, plus mous cependant, — tels que le suif, — qui se comportent d'une manière différente et ne coulent pas. Cette différence qui se révèle chez les corps mous sous le rapport de la *fluidité sous la pression* ordinaire, pourrait bien se traduire aussi sous une forte pression. On pourrait dire alors que des corps amorphes — comme la gomme arabique — se comporteraient comme la poix, sous forte pression.

Si la chose était nécessaire, on pourrait même nommer le groupe des corps amorphes qui se soudent : le *groupe des corps ciroïdes*, et l'autre : le *groupe des corps aciroïdes*.

Le résultat général est, en un mot, que l'état cristallin favorise la liaison des corps solides, mais que l'état amorphe ne l'empêche pas toujours.

Quant à la raison intime de la liaison des corps, elle ne découle pas nécessairement des expériences précédentes, mais il est permis de remarquer que les faits qui viennent d'être décrits ne diffèrent pas, au fond, de ceux qu'on observe tous les jours quand deux gouttes d'un même liquide arrivent à se toucher et qui se terminent par la confusion des gouttes en une seule. On objectera qu'il n'y a rien de commun, sous ce rapport, entre un corps liquide et un corps solide. Cependant, la différence ne paraît plus si grande si l'on se rappelle que sous forte pression les solides s'écoulent comme les liquides. L'idée de la dureté, en d'autres termes, nous apparaît comme une idée relative et on peut même dire subjective. Si l'eau est liquide pour nous, c'est que nous constatons qu'elle se moule sous son poids dans les vases qui la contiennent, mais si nous imaginons que l'on introduise du sel marin, par exemple, dans un vase de profondeur suffisante, les couches inférieures de sel finiront aussi par couler et se mouler sous l'influence de la pesanteur. Il y a plus : l'eau qui ne nous présente presque pas de dureté doit, certes, paraître un corps d'une certaine dureté à l'araignée d'eau; et si notre poids était tel que nos pieds exerçassent une pression suffisante sur le sol, nous trouverions le pavé de nos rues trop mou pour nous porter.

Passons à un autre ordre d'idées.

L'expérience nous a montré que si l'on comprime suffisamment du soufre prismatique ou du soufre plastique, on obtient du soufre

octaédrique ; de même le phosphore amorphe paraît se changer en phosphore métallique ; enfin, des corps amorphes changent leur état sous pression et des mélanges de corps réagissent chimiquement si le volume spécifique du produit de la réaction est plus petit que la somme des volumes spécifiques des corps réagissants.

Dans tous ces cas, le corps soumis à la pression s'est changé en une variété plus dense : le soufre prismatique, qui a un poids spécifique exprimé par 1.96, s'est changé en soufre octaédrique, dont le poids spécifique est 2.05, et ainsi de suite. On peut tirer de là cette conclusion que l'état que prend la matière est en relation avec le volume qu'elle est obligée d'occuper lorsque des forces extérieures agissent sur elle. Ainsi l'existence du soufre prismatique ne serait possible qu'à la condition que son volume spécifique ne fût pas diminué, les conditions de température restant les mêmes ; s'il en est autrement, le soufre prend l'état allotropique correspondant à ce volume spécifique.

On le voit, cette conclusion n'est que la généralisation d'un fait bien connu dont il a été question dans le premier chapitre de ce petit travail. Thomson a démontré que si l'on comprime suffisamment, à la température du point de fusion, un corps qui est moins dense à l'état solide qu'à l'état liquide, on doit le faire passer de l'état solide à l'état liquide. En somme, les corps prennent, bien qu'on ne leur enlève ni qu'on ne leur communique de la chaleur, l'état d'agrégation qui convient au volume qu'ils doivent occuper.

Cette conclusion paraît même se vérifier quand, au lieu de diminuer le volume spécifique d'un corps, on l'augmente, car c'est en dilatant par la chaleur le soufre octaédrique, en le fondant, qu'on l'amène à se transformer dans la variété prismatique. En poursuivant les conséquences de cette conclusion, on est amené à un résultat assez curieux, qui semble être la vérification *a posteriori* des expériences que je viens de faire connaître. Supposons qu'au lieu de dilater un corps par l'action de la chaleur, on le dilate par un effort mécanique, c'est-à-dire qu'on le soumette à une traction. Dans ces conditions, le volume spécifique augmentera et le corps devra devenir liquide dans les tranches les plus dilatées ; en un mot, *il se brisera*. La rupture des solides par traction ou par dilatation serait donc le contrepied de leur liaison par la pression ou par la contraction. Pour les corps qui, comme l'eau et le bismuth, sont plus

denses à l'état liquide qu'à l'état solide, un effet différent devrait se produire aux environs de leur point de fusion. Le bismuth, par exemple, dilaté de force près de son point de fusion, acquerrait un volume spécifique appartenant au *liquide dilaté*; il devra donc se briser plus facilement, sans extension préalable, et c'est bien là ce que montre l'expérience. Il en sera de même de la glace, et l'on peut se demander si la raison de la faible résistance de la glace à la traction ne se trouve pas dans le fait que je signale.

Enfin, les résultats précédents peuvent être de quelque utilité pour le minéralogiste et le géologue. En effet, le pouvoir qu'ont certains corps de cristalliser lorsqu'ils sont suffisamment comprimés expliquerait la formation de certains minéraux. On ne peut pas douter, en effet, que la pression n'ait existé pendant la formation des cristaux de quartz; la preuve en est que l'on a trouvé dans des cristaux de cette espèce de l'anhydride carbonique liquide (*). Il est évident que celui-ci n'a pu être emprisonné qu'à la condition qu'il régnât, pendant la cristallisation du quartz, une pression considérable.

S'il était nécessaire de prouver davantage encore que la pression n'a pas été sans influence sur la forme et l'état de nos terrains, je citerais les observations microscopiques que M. Zirkel (**) a faites sur les phyllades et qui ont montré que ces roches ne sont pas formées, comme on l'a cru, de débris de minéraux et de substances provenant seulement du limon arraché par l'action des eaux aux roches préexistantes, mais qu'elles renferment des mélanges cristallins et cristallisés, qui sont souvent si abondants qu'ils forment la masse principale du phyllade. Ces cristallisations, qui se sont opérées au sein de ces roches, sont très probablement le résultat d'une compression.

Si l'on tient compte, d'autre part, que sous une pression suffisante non seulement les corps se soudent, mais qu'ils coulent comme des liquides, ainsi que M. Tresca l'a montré, il n'est pas sans fondement

(*) H. VOGELSANG und H. GEISSLER, Ueber die Natur der Flüssigkeitseinschlüsse in gewissen Mineralien. (*Annalen von Poggendorf*, t. CXXXVII, p. 55.)

(**) Ueber die mikroskopische Zusammensetzung von Thonschiefern und Dachschiefern. (*Ibid.*, t. CXLIV, p. 319.)

d'assimiler un terrain ancien, avec ses plis et ses fentes, à nos glaciers modernes. De même que ceux-ci proviennent de la liaison des flocons de neige tombés au sommet des montagnes élevées en blocs de glace qui s'écoulent, se brisent, se soudent continuellement sous l'action de la pression et remplissent des vallées immenses, les assises de nos terrains primaires résulteraient de la liaison des grains de sable ou du limon amené par les eaux ; la pression les aurait également moulés et poussés en les brisant et les soudant de nouveau, de manière à leur donner la forme que nous leur voyons aujourd'hui ; les failles et les fentes de toute nature de nos terrains anciens seraient à comparer aux crevasses des glaciers.

Bildung von Legirungen durch Druck.

(Deutsche Chemische Gesellschaft, t. XV, 1882, pp. 595-597.)

Ich zeigte in den Jahren 1878 (*) und 1880 (**), dass verschiedene Substanzen, wenn man sie im gepulvertem Zustande einem Druck von verschiedenen tausenden Atmosphären aussetzt, sich so innig zusammenbinden, dass aus ihnen Blöcke entstehen, welche einer vorher geschmolzenen Masse ganz ähnlich sind. Körper, welche verschiedene allotropische Zustände aufweisen, der Schwefel z. B., gehen von dem einem zu dem anderen Zustand über, aber nur dann, wenn man sie im Zustande ihrer geringsten Dichtigkeit zusammenpresst : so gehen z. B. der plastische und der prismatische Schwefel in octaëdrischen Schwefel über (***) . Es ging auch aus meinen Untersuchungen hervor, das wenn man ein Gemisch von mehreren festen Substanzen zusammenpresst, dann immer eine chemische Reaktion stattfindet, wenn das specifische Gewicht der entstehenden Verbindung ein grösseres ist, als die specifischen Gewichten seiner Componenten, so geht ein Gemisch von Kupfer und Schwefel sehr leicht in Halbschwefelkupfer über.

Bringt man jene Thatsachen mit anderen schon längst bekannten zusammen, z. B. dass Gase durch Druck flüssig gemacht werden können, oder dass feste Substanzen während der Pressung einen

(*) *Bulletin de l'Académie de Belgique*, 2^e sér., t. XLV, n° 6.

(**) *Ibid.*, 2^e ser., t. XLIX, n° 5.

(***) Ich fuge noch hinzu, dass einfach unter Druck womöglichst ohne Reibung das gelbe Quecksilberjodid in das rothe krystallinische übergeht. Letzteres besitzt ein grosseres specifisches Gewicht.

verschiedenen Schmelzpunkt haben, so glaube ich diesen allgemeinen Satz aufstellen zu können, dass die Materie den Zustand einnimmt, welcher dem Volumen, welches die Materie einzunehmen gezwungen ist, entspricht.

Um jenen Satz noch mehr geltend zu machen, schien es mir, dass die Bildung von Legirungen besonders von den leicht schmelzboren, als eine sichere und scharfe Bestätigung dafür dienen könnte. Denn im Falle sich keine Legirung bildet, also wenn die Metalle sich nur innig miteinander zusammenmischen, so darf der Schmelzpunkt der angewandten Substanzen sich nicht ändern; entsteht im Gegentheil eine Legirung, so muss der Schmelzpunkt sinken.

Ein grobes Pulver aus Feilspänen von Wismuth, Cadmium und Zinn bestehend und in solchen Verhältnissen zusammengemischt, dass dasselbe den Verhältnissen der Wood'schen Legirung entsprach, wurde einem Drucke von 7,500 Atmosphären ausgesetzt. Die Woodsche Legirung schmilzt bekanntlich bei 65°.

Der durch den Druck erhaltene Block wurde noch einmal durch Feilen gepulvert, dann das Pulver denselben Druck wieder unterworfen. Ich erhielt auf diese Weise einen Metallblock, dessen physikalische Eigenschaften denen der Wood'schen Legirung vollkommen entsprechen, z. B. was Dichtigkeit, Farbe, Härte, Sprödigkeit und Brück anbelangt; in, auf 70° erwärmtes, Wasser geworfen schmolz das Metall sofort.

Nachher unterwarf ich dem Druck ein Gemisch von Blei, Wismuth und Zinn, in den Verhältnissen der Rose'schen Legirung, welche bei 95° schmilzt. Nach zwei Pressungen erhielt ich Blöcke die in siedendem Wasser schmolzen.

Zum Schluss wurde ein Gemisch von Zink und Kupferfeilspänen dem Druck unterzogen. Nach der ersten Pressung bekam ich nur eine Art Conglomerat der beiden Metalle; feilt man aber das Conglomerat, presst wieder und wiederholt diese Operation fünf bis sechs Mal, so bekommt man einen Block, welcher dem gewöhnlichen Messing ganz ähnlich ist, nur ist die Farbe etwas dunkler. Da das specifische Gewicht des Messings ungefähr dem der beiden Metalle gleich ist, so lässt es sich leicht erklären, warum das Messing so schwierig durch Druck zu erhalten ist; auch ist jenes ein Beweis für die Richtigkeit meines oben ausgesprochenen Satzes.

Ich glaube noch folgende durch Hrn. Ingenieur Rouma aus

Lüttich beobachtete und mir gütigst durch Hrn. Professor Folie zur Kenntniss gebrachte Thatsache mittheilen zu dürfen.

Hr. Rouma versuchte einen feinen Platindraht zur Darstellung des Fadennetzes eines Fernrohrs auf folgende Weise zu erhalten. Ein mit Silber galvano-plastisch überzogener schon feiner Platindraht wurde dem Zieheisen unterworfen in der Hoffnung, nachher durch Behandlung des Drahts mittelst Salpetersäure die Silberhülle zu entfernen und den erwünschten feinen Platindraht zu bekommen. Herr Rouma beobachtete, dass durch diese Behandlung nicht allein das Silber, sondern das ganze Metall in Lösung ging. Es ist selbstverständlich dass der bei dem Ausziehen des Drahts entstandene Druck das Platin und das Silber zu einer Legirung vereinigt hat.

Formation de quelques arséniums métalliques par l'action de la pression.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. V, n° 2, 1883.)

J'ai montré, il y a déjà quelques années (*), par des exemples nombreux, que la pression pouvait déterminer l'union intime de particules de corps solides au point de fournir des blocs aussi homogènes que s'ils avaient été formés par la fusion. La seule condition nécessaire au succès est l'énergie de la pression. Telle substance se soude déjà à elle-même sous une pression de 2,000 atmosphères, telle autre nécessite une pression de 40,000 atmosphères et même au delà.

Je me suis assuré aussi, à la même époque, de la possibilité de former des combinaisons chimiques par la seule action de la pression. C'est ainsi que j'avais obtenu du sulfure cuivreux par la compression du cuivre et du soufre; de l'iодure mercurique par la compression du chlorure mercurique et de l'iодure de potassium, etc. Enfin, en comprimant, de la même manière, des mélanges de limailles de métaux différents, j'étais parvenu aussi à former des alliages ayant, à composition égale, le même point de fusion que ceux qui sont produits par la fusion (**).

Les derniers faits que je viens de rappeler établissaient certainement la possibilité de déterminer des corps à entrer en réaction chimique par le seul secours d'une énergie mécanique. Ce résultat se

(*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 2^e série, t. XLIX, 1880.

(**) *Berichte der Deutsche Chemische Gesellschaft*, t. XV, p. 595.

lie intimement à un autre obtenu aussi au cours du même travail, savoir : la polymérisation de certains corps simples, comme le soufre, par l'action de la pression. J'avais tiré une conséquence générale de l'ensemble de mes expériences et énoncé, sous forme de principe, que *la matière prend, au-dessous d'une température donnée, l'état qui correspond au volume qu'on l'oblige d'occuper.*

Mes expériences ont été répétées depuis et confirmées par plusieurs physiciens; je citerai, entre autres, M. Roberts, de Londres. Quoi qu'il en soit, je pense qu'il est utile pour la science de vérifier encore l'exactitude du principe que j'ai énoncé en multipliant et en variant autant que possible la nature des corps soumis aux grandes pressions. Les applications que l'on a déjà faites de mes résultats tant à la physique moléculaire qu'à la minéralogie et à la géologie, auront d'ailleurs tout à gagner par la connaissance plus complète de sa portée. C'est guidé par cette pensée que je me suis proposé de faire une étude méthodique des réactions chimiques qui s'accompagnent par l'action de la pression, et j'ai l'honneur de communiquer aujourd'hui à l'Académie les résultats obtenus par la compression de mélanges de divers métaux avec l'arsenic : d'ici à quelque temps, j'espère pouvoir lui présenter les produits de la compression des métaux avec le soufre et avec d'autres métalloïdes.

1^o J'ai comprimé, en premier lieu, de l'arsenic amorphe, sublimé dans un courant d'anhydride carbonique, afin de m'assurer si la pression transforme ce corps en arsenic cristallin.

Sous une pression de 6,000 atmosphères, la poudre d'arsenic se transforme en un bloc imparfaitement solide, surtout dans les parties centrales. Il est friable, gris terne dans la cassure, mais franchement métallique à sa surface. Au microscope, il a un aspect cristallin évident; il montre aussi alors un certain nombre de fissures, ce qui explique la fragilité du bloc obtenu.

Avant la compression, la poudre d'arsenic amorphe se montre, sous le microscope, en petits globules parfaitement sphériques. Sous un éclairage convenable, chaque globule présente un éclat métallique. L'apparition de cet éclat métallique à la surface du bloc obtenu par la compression ne suffit donc pas à elle seule pour trancher la question de savoir si l'arsenic amorphe s'est transformé en arsenic cristallin. Si l'on jette dans de l'eau de la poudre d'arsenic amorphe, une grande partie de celle-ci tombe au fond de

l'eau, mais une autre partie surnage opiniâtrement et ne se laisse pas mouiller. Elle se comporte donc comme le soufre vésiculaire de Ch. Sainte-Claire-Deville. Dans la masse comprimée, on ne retrouve plus cet arsenic vésiculaire.

La densité de l'arsenic amorphe, après compression, a été trouvée égale à 4.91; celle de l'arsenic amorphe avant la compression étant 4.71, il en résulte que le quart environ de l'arsenic amorphe s'est transformé, par la compression, en arsenic cristallin. La densité de l'arsenic cristallin est 5.71, comme on sait.

2^e Formation de l'arsénure de zinc.

J'ai comprimé de la limaille de zinc grossière avec de l'arsenic en poudre dans les proportions voulues par la formule Zn^2As^5 .

Après une première compression sous 6,500 atmosphères, on obtient un bloc très dur et très solide dans lequel on distingue encore des parcelles de zinc non transformé en arsénure. Ce bloc a été réduit en limaille au moyen d'une lime fine et la limaille comprimée à son tour. J'ai obtenu alors un cylindre d'arsénure de zinc, d'aspect complètement homogène, à éclat métallique. Je l'ai brisé au marteau afin d'examiner les surfaces de cassure au microscope. Celles-ci ont montré un assemblage de lamelles parfaitement cristallines, parmi lesquelles il a été impossible de découvrir de l'arsenic libre ou du zinc libre.

Enfin, l'acide chlorhydrique étendu dissout ce corps avec formation d'hydrogène arsénier. Il n'est resté, comme résidu, que quelques parcelles d'arsenic. Si l'on tient compte de l'insolubilité de l'arsenic libre dans l'acide chlorhydrique, on reconnaîtra qu'il y a eu réellement formation d'arsénure de zinc par l'action de la pression.

A première vue, on pourrait croire peut-être que la pression n'a joué qu'un rôle secondaire dans le phénomène et que l'action chimique a été déterminée par l'élévation de la température due à la pression. Il importe de ne pas se tromper sur ce point. L'élévation de température est insensible; j'ai eu l'occasion de constater ce fait à chaque compression que j'ai exécutée. D'ailleurs, il est facile de s'en assurer. En effet, quand on comprime une poudre pour en souder les grains, on observe toujours qu'il suffit que le piston du cylindre compresseur descende d'une fraction de millimètre, une fois le tassement préalable de la poudre opéré, pour en déterminer

l'union des particules. Le travail dépensé correspondant à cette descente est si minime que sa conversion en chaleur est à peine sensible. Du reste, les blocs, retirés immédiatement du compresseur, même après une compression brusque, ont toujours présenté une température inférieure à celle de la main.

3^e *Formation de l'arsénium de plomb.*

De la limaille grossière de plomb et de l'arsenic en poudre mélangés suivant les rapports donnés par Pb^3As^2 fournissent, après une première compression, un bloc bien soudé; il est cassant et donne une limaille grise, courte et sèche. Comprimée à son tour, cette limaille s'est transformée en un bloc blanc d'étain, à éclat métallique parfait; il s'est écoulé, en petite partie, dans les fentes du compresseur. De forts coups d'un pilon en agate l'aplatissent et le déchirent sur les bords. La cassure laisse voir une cristallisation en lamelles parfaites au microscope.

Son poids spécifique a été trouvé égal à 9.85.

4^e *Formation de l'arsénium d'étain.*

L'étain en limaille et l'arsenic ont été mélangés dans les rapports pondéraux indiqués par la formule Sn^5As^4 . Après deux compressions, exécutées dans les mêmes conditions que précédemment, le résultat a été parfait. On obtient un bloc à éclat métallique, blanc et cassant, à texture feuilletée, plus difficilement fusible que l'étain. Il donne de l'hydrogène arsénier en réagissant avec l'acide chlorhydrique et laisse un résidu noir. Si l'on chauffe ce résidu, on constate facilement qu'il n'est pas formé d'arsenic seulement. Il se dégage bien des vapeurs d'arsenic, mais il reste, à la fin, une masse fixe renfermant de l'étain et ayant recouvré la propriété de réagir avec l'acide chlorhydrique pour former de l'hydrogène arsénier.

5^e *Formation de l'arsénium d'argent.*

Quand on comprime un mélange de limaille d'argent et d'arsenic fait dans le rapport indiqué par la formule Ag^5As^5 , on obtient, après trois compressions, une masse gris-bleu, cassante, à grains fins, dans laquelle on trouve encore au microscope de l'argent libre. La combinaison de l'arsenic et de l'argent a lieu plus difficilement que celle des métaux précédents.

6^e *Formation de l'arséniure de cuivre.*

Le cuivre participe des propriétés de l'argent, c'est-à-dire qu'il se combine difficilement à l'arsenic sous pression. Quand on fait un mélange de cuivre en poudre et d'arsenic suivant la formule Cu^5As^2 , le résultat obtenu est peu satisfaisant. La masse comprimée reste friable et manque d'éclat. Il n'en est pas de même quand le cuivre entre en plus forte proportion dans le mélange. En doublant la quantité de cuivre de manière à se rapprocher d'un arséniure qui répondrait à la formule Cu^6As^2 , le résultat ne laisse rien à désirer après quatre compressions. Le produit présente un éclat métallique, blanc-gris, rappelant assez bien la couleur du tombac; c'est assez dire qu'il ne lui reste rien de la couleur rouge du cuivre pur. Sa dureté est très grande, il est cassant et à grains fins.

7^e *Formation de l'arséniure de cadmium.*

La compression du cadmium et de l'arsenic a donné un résultat assez intéressant.

Ces deux éléments se combinent facilement, par la compression, en proportions très variées. On obtient chaque fois des masses à éclat métallique, très dures, cassantes et donnant, avec l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène arsénité.

L'arsenic et le cadmium forment des alliages de compositions diverses.

Par voie de fusion, on arrive à un autre résultat. J'ai fondu du cadmium sous de l'arsenic en poudre dans un creuset couvert. La combinaison a lieu sans phénomène lumineux. En chauffant jusqu'au rouge naissant, on volatilise une grande quantité d'arsenic et il reste, dans le creuset, une masse à cassure métallique, très dure, dont la composition répond assez bien à la formule $\text{Cd}^{12}\text{As}^2$. Il ne m'a pas été possible d'obtenir, par voie de fusion, des composés renfermant plus d'arsenic. Il résulte évidemment de là qu'à la température où la combinaison du cadmium et de l'arsenic se fait, sous la pression ordinaire, la tension de dissociation du composé est telle qu'il ne se produit qu'un arséniure renfermant peu d'arsenic. A la température ordinaire, au contraire, et sous forte pression, on n'a plus à compter avec la tension de dissociation des composés et on obtient, avec facilité, des combinaisons auxquelles la voie ordinaire ne peut conduire. Il y a probablement dans ce fait l'explication de

la composition particulière de plusieurs arsénures qui se rencontrent dans le règne minéral. Dans l'étude déjà commencée de la formation des sulfures sous pression, je trouverai un meilleur terrain pour poursuivre ces résultats et peut-être sera-t-il possible d'obtenir aussi plusieurs sulfures que les procédés ordinaires suivis dans nos laboratoires n'ont pas encore permis de former.

Formation de sulfures métalliques sous l'action de la pression. Considérations qui en découlent touchant les propriétés des états allotropiques du phosphore et du carbone.

(Bulletins de l'Academie royale de Belgique, 3^e sér., t. V, n^o 4, p. 492, avril 1883.)

Comme suite à mes recherches sur la formation des arséniums par l'action de la pression (*), j'ai comprimé des mélanges de soufre et de divers métaux ou métalloïdes, en vue de vérifier si l'on pouvait produire aussi, par cette voie, la combinaison du soufre avec d'autres éléments. Les résultats obtenus confirment non seulement les conclusions que j'avais tirées antérieurement déjà de l'action de la pression sur les corps, mais elles m'ont conduit à des considérations supérieures qui mettent sous un nouveau jour les rapports de la chimie organique et de la chimie inorganique, et présentent les corps dits simples comme susceptibles de revêtir une constitution propre, variant dans un certain sens d'après les conditions où ils se trouvent placés et les actions auxquelles ils sont soumis. Il me sera permis de passer d'abord à l'exposé des résultats positifs obtenus : ils forment d'ailleurs la base des considérations que je ferai valoir ensuite.

1^e *Formation du sulfure de magnésium.*

Du magnésium en lames, découpé en petits morceaux, a été comprimé avec un poids de soufre en poudre atomiquement égal à la quantité de métal. On obtient, par une première compression de

(*) *Bulletins de l'Acad. roy. de Belgique, 3^e sér., t. V, p. 229, 1883.*

6,500 atmosphères, un bloc manquant d'homogénéité; on distingue encore tous les morceaux de magnésium et de soufre, adhérant ensemble. A l'aide d'une lime, on réduit ce bloc en poudre fine; celle-ci est comprimée à son tour. En répétant cette manœuvre cinq ou six fois, on obtient une masse parfaitement homogène, de couleur grise, à éclat faiblement métallique. L'élévation de la température est très faible après chaque compression, c'est à peine si elle est sensible à la main. Pour résoudre la question de savoir si le soufre et le magnésium se sont réellement combinés, il suffit de traiter le produit obtenu par de l'eau à la température de 50° à 60°; il se forme aussitôt un dégagement lent d'acide sulfhydrique. Ce corps a été identifié non seulement par son odeur caractéristique, mais encore par sa réaction avec l'acétate de plomb : il se produit du sulfure de plomb d'une manière continue. D'autre part, l'eau devient jaune d'or au contact du produit de la compression. Une goutte d'acide chlorhydrique détermine, dans ce liquide, la formation immédiate d'un abondant précipité de soufre accompagné d'un très fort dégagement d'acide sulfhydrique. Il est donc démontré que le magnésium et le soufre réagissent, sous l'influence de la pression seule, et qu'il se forme un sulfure de magnésium. Il n'est pas possible de déterminer avec certitude s'il se produit un polysulfure de magnésium à côté du monosulfure. Le corps jaune que l'eau dissout, est à la vérité un polysulfure, mais comme celui-ci se forme facilement par l'action du soufre libre sur une solution de monosulfure, il se peut qu'il se soit produit seulement pendant la dissolution du produit primitif dans l'eau. Il y avait, en effet, encore du soufre et du magnésium libres dans la masse.

Il est utile de considérer de près le mécanisme d'une combinaison chimique telle que celle qui vient d'être indiquée. Quand on comprime un mélange grossier de magnésium et de soufre, la combinaison de ces éléments ne se fait que là où ils se touchent ; elle ne gagne pas la profondeur des morceaux du métal ou des morceaux de soufre. Il n'y a donc, à chaque compression, qu'une quantité faible de sulfure produite, tandis qu'il reste toujours du métal et du soufre libres. La réaction chimique ne serait complète qu'après un très grand nombre de pulvérisations et de compressions successives. En outre, il est évident que les rapports pondéraux suivant lesquels les corps se combineront pour former un monosulfure ou un polysulfure dépendront bien plus de la nature chimique des éléments que

des proportions d'après lesquelles on aura fait le mélange. En effet, pendant chaque compression, il y a toujours, dans le mélange qui n'est jamais parfait, des particules du métal en contact avec assez de soufre pour permettre la formation d'un polysulfure, si la nature du métal l'admet.

Le fait que l'action chimique n'a lieu qu'au contact immédiat des corps explique la faible élévation de température que l'on observe après chaque compression.

La chaleur produite par la combinaison se répartit aussitôt à l'intérieur des particules métalliques. Comme celles-ci sont énormes relativement à la région où l'action chimique a lieu, il peut même régner une température élevée au siège de la combinaison sans que la quantité de chaleur suffise à remplir toute la masse. On ne perdra pas de vue non plus que le cylindre dans lequel la compression a lieu est métallique, c'est-à-dire bon conducteur de la chaleur, et qu'il doit agir comme un puissant réfrigérant.

2^e Formation du sulfure de zinc.

Trois compressions successives d'un mélange de soufre et de limaille de zinc fait suivant la formule ZnS suffisent pour amener un résultat satisfaisant. On obtient une masse à éclat métallique à la surface et susceptible d'un beau poli sous l'action d'un brunisseur en agate. La cassure est terne et montre, au microscope, une texture feuilletée homogène qui paraît cristallisée.

La masse se dissout lentement dans l'acide sulfurique étendu et donne un dégagement continu d'acide sulfhydrique. En chauffant le produit de la compression dans un tube fermé, on détermine la volatilisation d'une certaine quantité de soufre. Tout le soufre n'était donc pas entré en combinaison avec la quantité de zinc employée; il en est de la formation du sulfure de zinc comme de la formation du sulfure de magnésium.

J'ai essayé ensuite de produire un polysulfure de zinc en comprimant du zinc en poudre avec un grand excès de soufre. Il se forme une masse grise, très dure, prenant l'éclat métallique sous le brunisseur.

Chauffée dans un tube fermé pour volatiliser le soufre encore libre, la masse déflagre fortement et il demeure un résidu blanc de sulfure de zinc, tandis que du soufre devient libre.

Pulvérisée et épuisée par du sulfure de carbone pour enlever le

soufre resté libre, la masse donne un peu de poudre grise de zinc libre et une poudre blanche de sulfure de zinc. L'acide sulfurique étendu dissout le mélange de ces poudres avec dégagement de H_2 et de H_2S et résidu d'une notable quantité de soufre. Ce fait tendrait à prouver qu'il s'est formé un polysulfure de zinc.

La formation de sulfure de zinc me paraît bien montrer le rôle que la pression joue dans la production du phénomène chimique, car on sait que le zinc et le soufre ne se combinent pas directement, sous la pression ordinaire, même à la température du rouge. On ne peut donc pas supposer que l'origine du sulfure de zinc se trouve dans une élévation préalable de la température sous l'action de la pression.

3^e Formation du sulfure de fer.

Il s'agissait de vérifier la formation, par la pression, du sulfure ferreux FeS et du bisulfure de fer FeS^2 .

En comprimant, sous 6,500 atmosphères, du soufre et du fer réduit par l'hydrogène, mélangés dans les proportions voulues par la formule FeS^2 , on obtient, après une première compression déjà, un bloc très dur d'apparence homogène. La lime l'entame difficilement, il est noir grisâtre et le brunissoir lui donne un éclat métallique. Après quatre pulvérisations suivies de compressions sous 6,500 atmosphères, on obtient une masse dans laquelle un examen au microscope ne permet plus de déceler du soufre libre.

L'acide sulfurique étendu donne lieu, avec facilité, à un dégagement d'acide sulfhydrique, mais il ne dissout cependant pas intégralement le sulfure; il reste une partie insoluble dans l'acide. En faisant bouillir le liquide, la réaction recommence faiblement, puis il demeure une poudre d'un noir un peu jaunâtre. Après lavage et dessiccation, il a été facile de découvrir à l'aide du microscope, à côté de cette poudre noire, un peu de soufre libre. Ce corps noir est probablement un polysulfure de fer.

Si, à la vérité, les caractères physiques de la pyrite cristallisée lui font défaut, on doit reconnaître qu'il se comporte cependant comme un polysulfure vis-à-vis des acides.

Voici d'ailleurs encore un fait qui prouve à l'évidence que le soufre et le fer se sont réellement combinés à l'aide de la pression et ne sont pas restés à l'état de mélange intime.

On sait que si l'on chauffe, dans un tube en verre fermé par un

bout, un mélange intime de soufre et de fer en poudre; la combinaison de ces corps se fait avec dégagement de chaleur et de lumière; eh bien, en chauffant, de la même manière, le produit de la compression dont on s'occupe, on n'observe pas le moindre phénomène lumineux. Quand la température est assez élevée, le corps entre tranquillement en fusion. Cette observation prouve que la chaleur potentielle du mélange de fer et de soufre s'est réalisée pendant l'acte de la compression, c'est-à-dire que la combinaison chimique s'est accomplie. Il est à remarquer également qu'après chaque compression la température du bloc n'est cependant pas sensiblement élevée. L'explication de ce fait a été donnée plus haut, je n'y reviendrai plus.

4^e Sulfure de cadmium.

Ce sulfure se produit très facilement. Après trois compressions d'un mélange de soufre et de cadmium en proportion atomique, on obtient une masse homogène, terne, d'un gris jaunâtre. La poudre que donne cette masse est privée de toute parcelle métallique visible, elle est jaune, mais d'une couleur moins pure que celle du sulfure de cadmium précipité. L'acide chlorhydrique concentré et chaud dissout ce corps avec dégagement d'acide sulfhydrique, et laisse un petit résidu de soufre. Il est donc établi que la combinaison du soufre et du cadmium s'est opérée en réalité, mais non d'une manière intégrale. La quantité de soufre libre devait correspondre à une quantité équivalente de cadmium libre; son invisibilité doit être attribuée à sa division extrême ainsi qu'à sa dispersion dans le sulfure de cadmium jaune produit. La présence du cadmium libre donne, d'autre part, la raison du ton grisâtre que présentait le sulfure formé.

5^e Sulfure d'aluminium.

Le soufre et l'aluminium en poudre ont été mélangés dans les proportions voulues par la formule Al_2S_5 .

Le résultat est très incomplet. Après cinq compressions et pulvérisations successives, on obtient une masse d'un gris blanc à éclat métallique et présentant, dans l'air humide, une odeur de polysulfure d'hydrogène. Au microscope, on voit encore de l'aluminium et du soufre libres en quantité prédominante. En réduisant la masse obtenue en limaille et en traitant celle-ci par de l'eau, on n'obtient

que très peu d'acide sulfhydrique, mais si on l'arrose d'acide chlorhydrique étendu, on obtient un dégagement d'acide sulfhydrique abondant. Il est à noter que le gaz qui se dégage a également l'odeur des polysulfures d'hydrogène. Il résulte de là que l'aluminium et le soufre se combinent sous pression pour former un sulfure et probablement aussi un polysulfure.

J'ai comprimé ensuite des mélanges de soufre et de quelques métaux dont les sulfures sont insolubles dans les acides étendus.

6^e Sulfure de bismuth.

Le bismuth et le soufre se combinent sous pression avec une très grande facilité. Après deux compressions sous 6,500 atmosphères, il se forme une masse noire homogène que la lime entame très aisément. Le brunissoir lui donne facilement un bel éclat métallique.

7^e Sulfure de plomb.

Le plomb et le soufre se combinent plus facilement encore, sous pression, que le bismuth et le soufre. En employant de la limaille grossière de plomb et du soufre, il suffit de trois compressions et pulvérisations successives pour obtenir la combinaison complète du plomb et du soufre. Le produit a un aspect graphitoïde à éclat métallique gris, mais plus foncé cependant que celui de la galène naturelle. La cassure se montre lamellaire au microscope. Chauffé dans un tube fermé, le produit ne laisse se volatiliser que des traces de soufre. Ceci montre que la combinaison des deux corps a été presque intégrale.

8^e Sulfure d'argent.

L'argent et le soufre se combinent lentement sous l'action de la pression. L'argent n'est combiné aussi intégralement que possible au soufre qu'après six à huit compressions sous 6,500 atmosphères et pulvérisations successives. On obtient alors une masse noire terne, mais qui prend un beau poli métallique sous le brunissoir d'agate. La cassure est lamellaire vue au microscope.

9^e Sulfure de cuivre.

Le cuivre et le soufre en poudre se combinent facilement par la pression. Il suffit de trois compressions à 6,500 atmosphères pour

que la réaction soit achevée. On obtient un bloc noir très dur que la lime entame difficilement et qui prend l'éclat métallique sous le bruniſſoir. Au microscope, la cassure à un aspect lamellaire. Chauffé, le produit de la compression ne donne lieu à aucun phénomène calorifique ni lumineux ; ceci prouve que la combinaison du cuivre et du soufre a lieu pendant l'acte de la compression.

Enfin, j'ai comprimé un mélange de soufre et de métalloïdes ou de métaux fonctionnant comme tels dans certaines combinaisons.

10^e Sulfure d'étain.

Le mélange a été fait suivant la formule SnS_2 . Après une première compression sous 6,500 atmosphères, le résultat est déjà satisfaisant. Le bloc obtenu donne une limaille fine jaune grisâtre qui, comprimée de nouveau, fournit une masse à éclat métallique à la surface, mais terne dans la cassure. Elle est lentement soluble à froid dans une solution de sulfure de sodium, mais à chaud elle se dissout rapidement. Il reste une très petite quantité d'une poudre noire : c'est de l'étain échappé à la réaction.

On voit qu'en comprimant de l'étain et du soufre, il se forme facilement du bisulfure d'étain ou anhydride thiostannique.

11^e Sulfure d'antimoine.

L'antimoine se combine presque aussi facilement au soufre sous une pression de 6,500 atmosphères que l'étain. Les corps ont été mélangés dans le rapport voulu par la formule Sb_2S_3 , et après deux compressions on obtient un bloc gris-noir, rappelant la couleur de la stibine et doué comme elle d'un éclat métallique.

La poudre de ce produit se dissout avec facilité dans l'acide chlorhydrique chaud avec dégagement d'acide sulfhydrique, réaction qui témoigne de la combinaison du soufre et de l'antimoine.

12^e Soufre et phosphore rouge ; soufre et carbone.

La disposition de mon compresseur ne me permettant pas l'emploi du phosphore blanc pour la vérification présente, je me suis borné à faire usage de phosphore rouge. Le résultat a été complètement nul ; il se forme à la vérité un bloc dur, comme si le soufre et le phosphore s'étaient soudés, mais la masse est sans action aucune sur l'eau, même à la température de l'ébullition de l'eau, ce qui

prouve que la combinaison chimique n'a pas eu lieu. En pulvérisant la masse obtenue et la comprimant de nouveau plusieurs fois de suite, le résultat reste invariablement négatif.

Le carbone se comporte comme le phosphore rouge, en ce sens qu'il ne donne lieu à aucun phénomène chimique quand on le comprime avec le soufre. J'ai employé le noir de fumée lavé complètement à l'alcool pour enlever les résines et les matières grasses qui l'accompagnent toujours et après l'avoir mélangé aussi intimement que possible avec de la fleur de soufre, la compression n'a pu déterminer la formation de la moindre trace de sulfure de carbone.

Conséquences à tirer de ces faits.

Les résultats négatifs précédents paraissent avoir un intérêt particulier. En effet, il est établi que le phosphore rouge a un poids spécifique plus grand que le phosphore blanc : le poids du premier étant 1.96, tandis que celui du second est 1.82. Mes recherches précédentes (*) ont montré que si l'on comprime suffisamment un corps pouvant affecter plusieurs états allotropiques, il prend, sous pression, l'état correspondant à sa plus grande densité. Il est, par conséquent, impossible que le phosphore rouge se transforme en phosphore blanc par la compression. Mais on sait, d'autre part, qu'on peut mélanger impunément du soufre et du phosphore rouge, à la température ordinaire, sans que la combinaison s'ensuive ; pour la produire, il faut éléver la température jusque vers 260°, point de transformation du phosphore rouge en phosphore blanc. La réaction a lieu alors et elle est très vive à cause de la transformation continue, par la chaleur produite, du phosphore rouge au phosphore blanc. Il est donc établi d'une manière aussi complète qu'il est possible de le faire, que le phosphore rouge doit d'abord changer d'état allotropique avant d'entrer en combinaison avec le soufre. La pression s'opposant à ce changement rend aussi l'acte de la combinaison impossible.

Comme la combinaison des métaux avec le soufre commence déjà à la température ordinaire, quand la pression est assez élevée, on doit en conclure que le phosphore rouge qui n'entre pas en combi-

(*) *Bulletins de l'Académie*, t. XLIX, no 5, p. 323, 1880.

aison avec le soufre à la température ordinaire, quelle que soit la pression, ne peut pas leur être comparé ; il nous apparaît comme un corps qui a perdu ses facultés chimiques.

Ainsi la combinaison d'un élément avec lui-même, c'est-à-dire la polymérisation d'un corps, a réellement pour effet d'éteindre son énergie, de le rendre inapte à remplir certaines fonctions. La chimie du phosphore rouge, plus simple que celle du blanc, peut être considérée comme la chimie d'un corps amorti. Le phosphore qui se trouve combiné au soufre dans les sulfures de phosphore comme celui qui fait partie de combinaisons d'autre nature n'est certainement pas du phosphore sous l'état de phosphore rouge ; il est même possible, sinon probable, qu'il n'ait rien non plus du phosphore blanc et qu'il soit une substance encore inconnue en tant que substance isolée, c'est-à-dire simple.

On arrive à une conclusion semblable et plus complète encore pour la nature du carbone.

On connaît trois états allotropiques du carbone : le diamant, le graphite et le carbone amorphe. Sous ces trois états, le carbone est presque dépourvu d'affinités chimiques à la température ordinaire. Aucun corps n'entre directement en réaction avec lui, aucun liquide ne le dissout. Le plus réfractaire de ces trois carbones est le diamant, et le carbone amorphe l'est le moins, c'est lui qui brûle le plus facilement dans l'oxygène. Cependant une pression de 6,500 atmosphères est insuffisante à réveiller chez ce dernier son affinité chimique, il se comporte comme le phosphore rouge vis-à-vis du soufre.

On sait que l'affinité du carbone pour l'oxygène commence à devenir sensible à une température voisine du rouge, tout comme l'affinité du phosphore rouge pour l'oxygène ne se révèle qu'à une température relativement élevée. Ne serait-ce pas à dire que, pour entrer en combinaison avec un autre corps, le carbone, comme le phosphore rouge, doit au préalable changer son état allotropique ? Voici une considération qui porte à le croire. La chaleur spécifique du carbone amorphe, et à fortiori celle du graphite et du diamant, font exception à la loi de Dulong et Petit ; elles sont trop faibles de plus de la moitié. Elles seraient normales cependant si le poids atomique du carbone était plus fort qu'il n'est réellement, en d'autres termes, si le carbone libre était un état polymère du carbone combiné. Or, Rose a reconnu qu'à une température de

500° environ, la chaleur spécifique du carbone suivait la loi de Dulong et Petit. Le carbone subirait donc, à cette température, un commencement de dépolymérisation. Le fait est qu'à la température indiquée, il brûle avec facilité dans l'oxygène; ses affinités chimiques ont reparu. Ces faits n'indiquent-ils pas un parallélisme complet entre l'histoire chimique du phosphore et celle du carbone?

Le carbone cristallisé ou même le carbone libre amorphe sont sans activité chimique à la température ordinaire, en d'autres termes, ils ne sont pas justiciables de la chimie sous cet état; mais quand, par suite d'une élévation de la température, ils prennent un autre état, ils se transforment en un carbone nouveau, constituant vraiment un quatrième état allotropique et doué alors d'une prodigieuse capacité de combinaison. Cette légion de corps que l'étude des dérivés du carbone nous a fait connaître est un témoignage surprenant de la diversité infinie de combinaisons que le nouveau carbone peut former.

Si ces conclusions sont fondées, on peut faire un pas de plus encore, et se demander si le carbone qui entre dans la composition, non plus des corps organiques, mais bien des corps organisés, ne serait pas un carbone d'un autre état allotropique encore. Celui-ci pourrait être caractérisé par l'apparition de propriétés ou de formes de combinaisons nouvelles qui trouveraient leur expression dans les phénomènes vitaux.

En d'autres termes, un dérivé du carbone, pour faire partie d'un corps organisé, devrait au préalable subir, dans ses atomes, une transformation semblable à celle qui permet au carbone amorphe d'entrer dans la composition des corps organiques. Dans cet ordre d'idées, la chimie organique ne serait qu'une première forme amortie du carbone de la chimie biologique, comme le carbone élémentaire ne serait que le cadavre de la chimie organique.

Les considérations précédentes, bien que découlant de certains faits, sont cependant d'ordre spéculatif. Je dois à la vérité de reconnaître que mon ami M. Delbœuf, développant un jour devant moi sa théorie sur la fixation de la force, m'a énoncé la même idée à laquelle je suis revenu à la suite de mes expériences.

De l'action de la pression sur les corps solides en poudre.

(Notice destinée à faire suite aux observations de MM. Ed. Jannettaz, Neel et Clermont *Sur la cristallisation des corps à de hautes pressions.*)

(*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XL, 1883, p. 520.)

M. Friedel (*) et MM. Jannettaz, Neel et Clermont (**) ont contesté certains résultats que j'avais obtenus en soumettant à une forte pression la poudre de divers corps solides. D'après les expériences de ces savants, une haute pression ne produirait la cristallisation d'aucune des poudres examinées. Selon MM. Jannettaz, Neel et Clermont, il y aurait plus encore : les masses produites par la compression des poudres *ne différeraient même en rien de la poudre employée pour les obtenir*; c'est-à-dire que, si je comprends bien la pensée de mes honorables contradicteurs, j'aurais dépassé le fait en disant, dans mon premier travail sur cette question (***) , que les corps solides jouissaient, à des degrés divers, de la propriété de se souder quand ils se trouvaient en contact intime sous l'action d'une pression suffisante (iv). Enfin, M. Jannettaz a répété aussi mes

(*) *Bulletin de la Société chimique*, séance du 11 mai 1883, t. XXXIX, p. 626.

(**) *Idem*, 8 juin 1883, t. XL, pp. 54 et suiv.

(***) *Annales de chimie et de physique*, 5^e ser., t. XXII, p. 470.

(iv) MM. Jannettaz, Neel et Clermont disent, à la vérité, dans leur note, que toutes les poudres qu'ils ont comprimées jusqu'à 6,000 et même 8,000 atmosphères « se sont comme agglutinées en masses solides...; que le sel gemme est devenu

expériences sur la combinaison des éléments au moyen de la pression; il a obtenu des résultats négatifs (*). En un mot, il faudrait passer l'éponge sur le tableau de tous les résultats que j'avais publiés, ainsi que sur celui de toutes les conclusions plus ou moins générales que j'en avais tirées. Il est bien clair, en effet, que si en thèse absolue, certains corps ne cristallisent pas sous l'action d'une pression suffisante, il devient illusoire de dire, comme je l'ai fait, qu'un corps solide peut passer d'un état allotropique à un autre par l'action de la pression seule. J'avais conclu de la sorte, en observant que si l'on soumettait à une pression suffisante du soufre plastique, on obtenait un bloc de soufre dur, cristallin dans la cassure et ayant le poids spécifique et le point de fusion du soufre octaédrique.

J'ai été d'autant plus étonné d'apprendre que mes résultats n'avaient pas trouvé de confirmation, que l'année précédente, en 1882, M. W. S. C. Roberts (**), en répétant à Londres mes expériences, en avait vérifié l'exactitude. Les choses étant telles, on peut présumer déjà que la contradiction dont il s'agit est plutôt apparente que réelle et qu'elle est due très probablement à un malentendu, sinon à une inobservation de l'une ou l'autre des conditions dans lesquelles j'avais fait mes expériences. Comme il est de l'intérêt de la science que la question reçoive une solution, il me sera permis d'attirer l'attention des lecteurs du *Bulletin* sur les points suivants :

1° L'article de MM. Jannettaz, Neel et Clermont porte à croire que j'avais énoncé la cristallisation des corps à haute pression comme un fait général, peut-être même comme une propriété fon-

assez translucide, etc.; » mais après ils affirment que les masses obtenues par la compression *ne diffèrent en rien de la poudre employée* (iodure de mercure), ou *qu'elles ne sont évidemment que les poussières primitives assez fortement agrégées*, etc.

Si je ne me trompe, c'est bien là nier que les poudres se soudent sous l'action de la pression. Quoi qu'il en soit d'ailleurs, si l'intention n'a pas été de nier l'effet de la pression sur les poudres, il n'en est pas moins vrai que l'article en question fait naître cependant cette pensée dans l'esprit du lecteur. Je crois que tout le monde sera d'accord sur ce point.

(*) *Bulletin de la Société chimique, l. c., p. 50.*

(**) *Results obtained in repeating the experiments of W. Spring. (Physical Society, 20 mai 1882, p. 231.)*

damentale de la matière. C'est une erreur; en voici la preuve évidente. Parmi les *quatre-vingt-trois* substances comprimées en 1880 et mentionnées dans mon premier travail, j'en signalai *sept* seulement comme ayant présenté, après compression, une cassure cristalline plus ou moins complète, c'étaient : le bismuth, le zinc (à 150° seulement), le soufre, le peroxyde de manganèse, le sulfure de zinc, le sulfure de plomb et le biiodure de mercure. Les autres corps, au nombre de soixante-seize, n'avaient pas même manifesté la moindre trace de cristallisation; plusieurs parmi eux ne s'étaient même pas agglomérés. J'appelais particulièrement l'attention, sous ce rapport, sur l'alumine, sur la craie, sur la silice et sur d'autres encore. De l'alumine, je disais : *Dans aucun cas, les blocs d'alumine obtenus n'ont présenté une grande dureté...* IL PARAIT DONC SANS FONDEMENT DE CONCLURE QUE SI LA PRESSION AVAIT ÉTÉ PLUS FORTE, L'ALUMINE SE SERAIT CHANGÉE EN CORINDON OU EN UNE VARIÉTÉ ANALOGUE. De la craie, je disais qu'on obtenait des blocs *ressemblant, quant à leur dureté, aux bâtons de craie à écrire*, sans parler d'une cristallisation même imparfaite; de la silice, que *le résultat de la compression était nul*.

Il est superflu, je pense, de faire ressortir davantage que je n'ai jamais prétendu qu'une haute pression fit cristalliser absolument tous les corps. En réalité, j'ai été si éloigné d'énoncer cette proposition que je n'y ai même fait aucune allusion dans le titre de mon mémoire. J'ai insisté seulement sur la propriété des corps solides de se souder à de hautes pressions, et j'ai montré, à cette occasion, que plusieurs corps se soudaient mieux à l'état cristallin qu'à l'état amorphe. C'était le cas, par exemple, pour le spath d'Islande en poudre qui fournissait, par la compression, un bloc plus dur que la craie. Mais on conviendra qu'il y a loin de là à prétendre que la pression fait cristalliser tous les corps.

Je tiens d'autant plus à dissiper le malentendu auquel mon premier travail sur la matière vient de donner lieu, qu'il a pour effet de présenter les résultats de mes honorables contradicteurs comme entièrement opposés aux miens, tandis qu'ils concordent en réalité, ainsi qu'on le verra, sur le plus grand nombre des points. J'ajouterai même que j'ai trouvé, il y a peu de temps, des corps cristallisés que la pression rendait amorphes et qui cristallisaienr de nouveau, lentement, lorsqu'ils étaient abandonnés à eux-mêmes.

La faculté de certains corps de cristalliser à de hautes pressions n'a donc rien d'absolu. J'aurai l'occasion de revenir prochainement sur ce point en faisant connaître, en détail, mes observations nouvelles; pour le moment, je retourne au sujet qui nous occupe.

Pour vérifier si les corps cristallisent à de hautes pressions, MM. Jannettaz, Neel et Clermont ont comprimé *vingt* substances différentes. Parmi celles-ci se trouvaient *seize* poudres pour lesquelles j'avais constaté moi-même, en 1880, la *non-cristallisation*: on y remarque la craie, la silice, l'alumine, etc. Loin de différer beaucoup, on voit que nous sommes bien d'accord sur les quatre cinquièmes des points.

Restent quatre corps que je signalais comme cristallisant sous pression, savoir : le bismuth, le sulfure de zinc, le sulfure de plomb et le biiodure de mercure. Je prouverai tantôt que les produits obtenus par moi étaient bien cristallins, mais pour le moment, je ferai déjà remarquer que le fait n'est pas, en somme, si nouveau qu'il le paraît. Ne sait-on pas, depuis longtemps déjà, que si l'on exerce une pression, même modérée, sur l'*iodure jaune* de mercure, on obtient de l'*iodure rouge*, c'est-à-dire cristallin? Je n'ai fait, pour ma part, que donner une démonstration plus nette, peut-être, de ce fait (*).

2^e Je viens de le dire, le but principal de mes recherches avait été de vérifier si l'on ne retrouverait peut-être pas, dans les corps solides, la trace de quelques-unes des propriétés physiques des corps liquides et, en toute première ligne, celle des gouttelettes d'un même liquide de se confondre sitôt qu'elles se trouvent en contact. La condition essentielle à réaliser était donc le contact parfait des particules des corps solides. J'avais cru y parvenir en employant des corps en poudres *fraîches* exemptes de toute matière liquide ou grasse, et en exerçant sur elles une pression suffisant à obliger les particules à s'aplatir les unes sur les autres. L'expérience me montra (**), en 1878, que pour obtenir des résultats satisfaisants, il fallait non seulement comprimer des poudres bien propres, mais qu'on devait même se garder d'emprisonner de l'air entre les grains;

(*) Voir mon article « Bildung von Legirungen durch Druck ». (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XV, p. 595.)

(**) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 2^e sér., t. XLV, juin 1878.

en un mot : on devait opérer dans le vide. Je fis alors construire l'appareil qui me servit en 1880.

Or, MM. Jannettaz, Neel et Clermont n'ont pas agi dans le vide ; ils nous apprennent, de plus, qu'ils se sont servis, entre autres, des poudres de métaux employées comme couleurs en peinture. Ces poudres sont toujours souillées de matières étrangères. En outre, en comprimant l'alumine, ils ont observé que celle-ci perdait de l'eau, non pas celle de combinaison, mais seulement cette eau qui s'y trouve interposée mécaniquement. On ne pourrait mieux dire que la poudre d'alumine n'était pas sèche. Si j'appelle l'attention sur cette circonstance, c'est uniquement pour indiquer qu'il me reste un doute sur la question de savoir si les poudres employées dans ces expériences de contrôle avaient subi la même préparation que les miennes.

Il se pourrait bien que le résultat négatif, obtenu par M. Jannettaz, quant à la combinaison chimique des éléments à l'aide de la pression, trouvât également sa raison d'être dans l'état des poudres employées.

3^o La cristallisation de certains corps sous pression (bismuth, etc.) ayant été affirmée par moi, c'est à moi aussi d'en faire la démonstration. J'ai prié, à cet effet, M. Friedel de m'autoriser à lui montrer les produits obtenus en 1880, ainsi qu'à répéter, sous ses yeux, au moyen de l'un de mes appareils, quelques-unes de mes expériences, afin de démontrer les trois résultats fondamentaux de mes recherches, savoir que : 1^o les corps se soudent sous l'action de la pression ; 2^o la pression peut faire passer un corps d'un état allotropique à un autre (soufre) ; 3^o la pression détermine la combinaison des éléments.

M. Friedel a accueilli ma demande de la façon la plus aimable et je suis heureux de pouvoir remercier ici encore cet illustre savant pour l'intérêt amical qu'il a bien voulu porter à mes expériences.

Les vérifications ont eu lieu dans le laboratoire de M. Friedel, en présence de MM. A. Combes, Le Chatelier, A. Rigout, L. Roux et Winssinger, que M. Friedel a bien voulu inviter à y assister (*).

(*) J'ai beaucoup regretté l'absence de M. Jannettaz, qui ne se trouvait pas à Paris à cette époque.

Ces messieurs ont constaté qu'effectivement les masses de bismuth, de zinc, de soufre, de peroxyde de manganèse, de sulfure de zinc, de sulfure de plomb, de biiodure de mercure, etc., que j'avais obtenues par compression en 1880, répondaient à la description donnée dans mon premier travail. En cassant les lamelles de bismuth et de zinc qui s'étaient formées par l'écoulement du métal soudé, dans les fentes du compresseur, on a pu voir que leur texture était bien cristalline. Le soufre avait la cassure du soufre octaédrique; le peroxyde de manganèse, le sulfure de zinc et le biiodure de mercure présentaient une cassure saccharoïde au microscope; enfin, le sulfure de plomb montrait, ainsi que je l'avais dit en 1880, des surfaces planes à éclat métallique au milieu d'une masse compacte noire.

J'ai montré aussi des échantillons de sulfure d'argent, de sulfure de bismuth, de sulfure d'étain, comprimés récemment, qui avaient pris également, sous pression, une texture saccharoïde au microscope.

Enfin, on a pu s'assurer, par l'examen d'un grand nombre de produits, trop longs à détailler ici, que la pression déterminait les solides à se souder d'une manière plus ou moins parfaite selon la nature de la matière (ainsi que je l'avais dit en 1880), et que les éléments se combinaient à haute pression.

5^e J'ai comprimé ensuite, dans le laboratoire de M. Friedel, un mélange fait de 15 parties de bismuth, 8 parties de plomb, 4 parties d'étain et 3 parties de cadmium (alliage de Wood), le tout en limaille, et j'ai obtenu, en effet, un bloc qui a fondu dans *l'eau chaude*.

Je crois que la formation des alliages sous pression est peut-être la preuve la plus complète que l'on puisse donner de la propriété des métaux de se souder, même à froid, dès qu'il sont mis en contact intime.

J'ai montré aussi la formation du soufre cristallin octaédrique en comprimant du soufre amorphe.

Enfin, en comprimant un mélange de zinc en poudre et de soufre, j'ai obtenu du sulfure de zinc. Le fait a été constaté en traitant la masse obtenue par de l'acide chlorhydrique étendu : *il s'est produit immédiatement un dégagement d'acide sulfhydrique*.

Comme le zinc et le soufre ne se combinent pas directement,

même à chaud, la formation du sulfure de zinc à l'aide de la pression me paraît bien montrer le rôle que joue celle-ci dans la formation de la combinaison. Ce que je disais donc, dans un travail précédent (*), tant de la combinaison des éléments sous pression que de la propriété des corps solides de se souder sous pression, se trouve par conséquent vérifié.

4^e Un mot encore :

Suivant MM. Jannettaz, Neel et Clermont, la poudre des corps solides fortement comprimée se transformerait en une masse schisteuse : le plan de la schistosité serait perpendiculaire à la direction de la pression. J'ai observé quelquefois aussi cette texture schisteuse dans les masses comprimées, mais seulement quand les poudres employées n'étaient pas complètement propres ou quand on ne comprimait pas dans le vide.

Je possède, d'autre part, plusieurs centaines d'échantillons des matières les plus diverses ne présentant pas trace de schistosité. L'apparition de la schistosité est un phénomène secondaire, dû à l'interposition, entre les particules des corps solides, de matières étrangères liquides ou gazeuses qui empêchent l'agglutination complète de la poudre. On peut la produire à volonté.

Je reviendrai du reste, plus tard, sur ce point, — et sur d'autres aussi, — quand je rendrai compte des expériences qui me restent encore à faire sur l'action de la pression sur les corps solides.

Paris, octobre 1883.

(*) Voir *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 2^e ser., t. V, avril 1883, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIX, p. 641.

Sur l'élasticité parfaite des corps solides chimiquement définis.

ANALOGIE NOUVELLE ENTRE LES SOLIDES,
LES LIQUIDES ET LES GAZ.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. VI, n° 11, p. 507, 1888.)

Je me suis proposé de vérifier, par l'expérience, s'il était possible de diminuer, d'une manière permanente, à l'aide de la pression, le volume occupé par un poids donné d'un corps solide chimiquement défini.

Le travail dont j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui les résultats à l'Académie se rattache aux recherches que j'ai entreprises, depuis quelques années, sur l'action de la pression sur les corps solides en poudres (*).

J'avais cru observer en effet, au cours de ces recherches, que le *soufre prismatique* fraîchement préparé, ou bien le *soufre plastique*,

(*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 2^e série, t. XLV et t. XLIX; 3^e série, t. V.

Toutefois l'origine de ce travail se trouve dans une expérience que J. Plateau m'avait demandé d'exécuter pour lui. Cet illustre et regretté physicien désirait savoir jusqu'à quel point on pouvait augmenter, par la pression, la densité d'un métal. Les résultats ayant été négatifs en ce sens que le métal employé n'augmentait pas de densité par la pression, Plateau m'engagea à continuer seul ces recherches, « puisque, disait-il, ses prévisions ne se réalisaient pas ».

se changeaient, à haute pression, dans la variété plus dense du *soufre octaédrique*; de même l'*arsenic amorphe* se transformait partiellement, sous une pression suffisante, en arsenic cristallin, plus dense, comme on le sait. En un mot, la pression avait diminué, d'une façon permanente, le volume spécifique du soufre prismatique, du soufre plastique et de l'*arsenic amorphe*; mais un changement de l'état allotropique de ces substances avait accompagné la condensation de la matière.

J'avais conclu de cette observation, ainsi que d'autres connues déjà d'ailleurs, que *la matière prenait, au-dessous d'une température donnée, l'état allotropique correspondant au volume qu'on l'obligeait d'occuper.*

Cette conclusion présupposait, d'une manière implicite, que l'état allotropique d'un corps se trouvait caractérisé *par sa densité* à une température donnée, ou, en d'autres termes, qu'il était impossible d'augmenter, d'une manière permanente, la densité d'un corps à une température donnée sans changer son état chimique. Ce point important n'avait jamais été vérifié d'une manière explicite. Rien plus, malgré l'emploi fréquent des poids spécifiques des corps pour les caractériser, on s'est habitué non seulement à les considérer comme dépendants de la température, mais encore à les croire soumis à l'influence de la pression que les solides avaient eu à supporter. Cette croyance prenait certainement sa source dans les différences constatées dans les poids spécifiques de certains métaux selon qu'ils avaient été examinés après fusion, après martelage, etc.

Je crois donc qu'il ne sera pas inutile d'être fixé sur la question de savoir si la densité d'un corps chimiquement défini dépend d'un autre facteur que la température.

J'ai soumis, à cet effet, à des compressions énormes, dans des conditions particulières qui seront indiquées plus loin, et pendant un temps relativement long, un nombre suffisant de corps solides n'admettant pas d'états allotropiques, de poids spécifique connu, en vue de m'assurer si, dans ces conditions, ils éprouvaient une condensation permanente.

Je vais indiquer immédiatement le résultat général obtenu ainsi que les conséquences qu'il entraîne. Je passerai ensuite aux détails techniques des expériences ainsi qu'aux données bibliographiques indispensables pour apprécier l'état de la question. En agissant de

cette manière, je crois être agréable aux personnes non intéressées à prendre connaissance de tous les détails de ce travail ; elles pourront se borner à l'examen des conclusions.

4. — *Résultats obtenus.*

La plupart des corps examinés ont manifesté une petite augmentation permanente de densité après avoir subi une pression d'environ 20,000 atmosphères, mais celle-ci une fois réalisée, ils ont résisté opiniâtrement à toute diminution permanente ultérieure de leur volume. Pour tous, la densité a atteint bientôt un *maximum*. La faible augmentation de densité permanente observée n'a cependant jamais eu pour cause une contraction réelle de la matière. Toujours elle a été due à l'écrasement, par pression, des cavités existant d'avance dans le corps examiné, ou bien à la disparition de fissures plus ou moins évidentes. En un mot, on s'est trouvé en présence d'un fait accidentel, pouvant facilement amener une erreur, mais non d'un phénomène physique essentiel. D'autres corps ont conservé leur poids spécifique intact, pour ainsi dire, quelle qu'ait été l'énergie de la pression.

Il n'est pas à dire cependant que les corps de l'une ou de l'autre catégorie aient présenté de l'*incompressibilité* dans le sens ordinaire de ce mot. Au contraire, pendant toute la durée de la pression on a pu constater, avec facilité, que leur volume était diminué d'une quantité plus ou moins grande, mais sitôt que la pression cessait, ils reprenaient exactement leur état primitif. Les corps solides examinés se sont comportés, sous pression, comme les liquides ou les gaz ; ils sont revenus à leur premier volume aussitôt qu'on leur a rendu la liberté.

On a expliqué, comme on le sait, l'incompressibilité permanente des liquides et des gaz par ce que leurs molécules n'auraient pas, les unes par rapport aux autres, de position stable. On ne trouvait pas étrange, dans cette manière de voir, qu'après compression leur force répulsive les ramenât à leur position première. Il en était autrement des solides. La fixité de la position relative de leurs molécules les faisait considérer comme différant peut-être profondément des liquides et des gaz ; je pourrais citer à l'appui de ceci l'opinion et

les travaux d'un grand nombre de physiciens et de chimistes qui ont pensé que la pression pouvait augmenter réellement le poids spécifique des solides. Les résultats que je viens d'indiquer montrent cependant que c'est là une erreur. Les solides se comportent sous pression comme les liquides ou les gaz. Leur densité n'augmente réellement, pour une même température, que si leur nature chimique admet des états allotropiques; sinon, par la pression seule, on ne peut distinguer un solide d'un liquide. Cette analogie nouvelle est à ajouter à celle que M. Tresca a fait connaître, il y a déjà longtemps, en prouvant que les solides s'écoulaient sous forte pression comme des liquides. On doit la rapprocher aussi de celle que j'ai indiquée récemment en montrant que les solides se soudaient quand ils sont mis en contact intime, par l'action d'une forte pression, comme les gouttelettes d'un même liquide se confondent dès qu'elles se touchent.

Le fait de l'incompressibilité permanente des solides n'admettant pas d'état allotropique a plus d'une conséquence importante. Je vais essayer de le montrer.

En premier lieu, il se trouve établi que l'état allotropique d'un corps est bien caractérisé, à une température déterminée, par sa densité. La conclusion tirée de mes premières recherches, savoir que *la matière prend l'état allotropique correspondant au volume qu'on l'oblige d'occuper*, a maintenant une signification précise. Elle conduit à son tour à une analogie entre les états allotropiques de certains corps solides et les divers états d'agrégation de la matière. En un mot, on peut même assimiler les états d'agrégation à des états allotropiques. Ainsi la *glace* peut être considérée, dans cet ordre d'idées, comme un état allotropique de l'eau au même titre que le soufre plastique est allotropique du soufre octaédrique. Ne sait-on pas, d'ailleurs, qu'en comprimant la glace à une température convenable inférieure à 0°, elle se résout en eau, plus dense qu'elle, tout comme le soufre plastique se change en soufre octaédrique, plus dense que lui? La vapeur ne serait aussi qu'un état allotropique de l'eau, car la compression seule suffit à la liquéfier sous température convenable, dès qu'elle l'oblige à diminuer suffisamment son volume. En outre, les corps passent d'un état allotropique à un autre par l'action de la chaleur comme la glace fond, comme l'eau se vaporise. Il y a plus encore. Si l'on amène le passage d'un état d'un solide à un autre état allotropique, par l'application de la chaleur, en vase

clos de volume convenable, n'observe-t-on pas, à une température donnée, une limite dans ce passage, tout comme en chauffant de l'eau en vase clos on ne peut arriver à la volatiliser complètement ? Le phosphore rouge, par exemple, chauffé en vase clos au-dessus de 260°, à raison de plus de 2^e 85 par litre de capacité du vase, ne se transforme jamais complètement en phosphore ordinaire. La tension de la vapeur du phosphore ordinaire formé atteint une limite pour chaque température, comme la vapeur d'eau formée par la volatilisation dans un vase clos atteint une tension maximum pour chaque température. Enfin, il n'y a pas jusqu'aux phénomènes de surfusion observés dans nombre de cas qui ne contribuent à justifier cette assimilation. Il peut exister de l'eau liquide à 20° sous zéro, mais quand elle se solidifie il se dégage de la chaleur; de même qu'il peut exister, à la température ordinaire, du soufre plastique qui se forme seulement vers 300°, mais quand celui-ci se change en soufre octaédrique, il devient aussi une source de chaleur.

L'assimilation des états d'agrégation aux états allotropiques permettra de rapporter à une seule et même cause tous les changements *de formes* de la matière. Cette cause est probablement la polymérisation des molécules. Dans un corps de densité faible, dans un gaz, par exemple, les molécules seraient les plus simples; puis à mesure qu'elles se grouperaient ou qu'elles deviendraient plus pesantes par l'augmentation du nombre de leurs atomes, le corps passerait par tous les états possibles pour finir par atteindre l'état du maximum de condensation.

Si ces considérations sont fondées, il en résultera aussi que les variations brusques qu'un corps pourra manifester dans son poids spécifique, indépendamment de la température, seront autant de témoignages extérieurs des révolutions qui se seront accomplies dans son intérieur et qui auront eu pour résultat de changer son organisation. En un mot, en s'assurant si un corps solide peut se présenter à une même température avec des densités différentes, on pourra probablement être fixé sur la question de savoir s'il admet des états allotropiques ou non.

En deuxième lieu, le fait de l'incompressibilité permanente de la matière pourra contribuer à nous éclairer sur la vraie répartition de la matière solide pendant la façon de certains objets. Ainsi beaucoup de personnes s'expliquent encore les figures imprimées par le balancier sur les médailles, ou sur les monnaies, par une compression

permanente du métal dans les fonds de la médaille ou de la monnaie, tandis que, en réalité, on se trouve plutôt en présence d'un véritable moulage comme celui que subirait une matière plastique. Du reste, s'il en était autrement, le recuit d'une pièce de monnaie devrait en effacer l'empreinte, ce qui n'est pas le cas.

En troisième lieu, dans l'acte, si simple et si souvent répété dans les arts, de plier une tige métallique, nous trouvons encore une application, utile peut-être, de l'incompressibilité permanente de la matière. En effet, quand on ploie une barre, on comprime sa région concave et l'on dilate sa région convexe. Mais il faut, d'après ce qui précède, qu'une fois la barre abandonnée de nouveau à elle-même, la matière reprenne partout sa densité primitive. Or, il est clair que la déformation permanente de la barre sera subordonnée, dans ces conditions, au transport d'une certaine quantité de matière de la partie concave vers la partie convexe. Si la matière de la barre a un degré de mollesse voulu, ce transport pourra avoir lieu et la barre ne sera pas rompue. Dans le cas contraire, la barre se brisera et même d'autant plus facilement qu'on la ploiera plus brusquement, car dans ces conditions le transport inévitable de matière n'aura pas le temps de s'opérer. C'est bien là ce qu'on observe chaque jour.

Enfin, nous sommes en état maintenant de connaître ce qui se passe dans la matière quand sa limite d'élasticité est dépassée, et même de donner la signification physique de cette limite. Lorsque, par suite d'une compression ou d'une traction exercée sur un corps solide par n'importe quel procédé, *on aura amené un déplacement de matière d'un point à un autre, alors la limite d'élasticité se trouvera déplacée*; le corps ne pourra plus reprendre spontanément sa figure primitive, il sera déformé. Mais si on le comprime dans un cylindre, de manière à empêcher tout déplacement, comme c'était le cas dans mes expériences, alors, quelle que soit la pression, la limite d'élasticité ne sera jamais dépassée. En d'autres termes, la limite d'élasticité d'un corps solide serait le moment critique où la matière commencerait à s'écouler sous l'influence des forces auxquelles elle est soumise. Comme il est des corps qui se déforment à peine quand la limite de leur élasticité se trouve dépassée dans les efforts auxquels ils sont soumis, mais qui se brisent alors avec la plus grande facilité, on peut se demander encore quelle est la signification physique de la *fragilité* d'un solide en restant dans l'ordre d'idées où nous nous trouvons. C'est bien ici qu'il est permis de dire que poser la ques-

tion, c'est la résoudre. Un corps fragile sera celui qui n'aura pas la propriété de s'écouler sous l'action de la pression, car il ne pourra admettre un déplacement de matière d'une de ses régions comprimées vers une région dilatée. D'après cela, il est clair, de plus, qu'on ne devra pas dire *d'un liquide véritable* qu'on le *brise*, ni parler de ses *fragments*. Il en est effectivement ainsi. Entre la facilité qu'il y a à disperser en gouttelettes le contenu d'un verre d'eau et celle de pulvériser un bloc de craie, il y a toute la distance qui sépare la mollesse de la fragilité.

2. — *Données bibliographiques.*

Je crois d'autant plus utile de montrer où se trouve aujourd'hui l'état de la question que, le faisant, je pourrai tenir compte de plusieurs travaux remarquables, exécutés déjà depuis un certain temps, et avec lesquels les miens concordent en principe.

Je l'ai déjà dit; la question de la constance de la densité n'a jamais été posée d'une manière explicite; du moins je n'en ai trouvé trace dans les documents bibliographiques. La croyance à la variabilité de la densité indépendamment de son état chimique doit probablement son origine aux résultats peu concordants obtenus, par un grand nombre de physiciens, dans la détermination des poids spécifiques. Ainsi, pour ne citer qu'un seul exemple, on trouve, pour le poids spécifique de l'or, métal qu'il n'est pourtant pas bien difficile d'obtenir pur, plus de trente données variant depuis 12,666 jusque 19,3617. On paraît avoir admis, en effet, que la frappe, l'écrouissage, le recuit, etc., changeaient réellement la densité d'un métal. Les traités de physique abondent en tables ayant pour objet de montrer que le poids spécifique d'un métal qui a été fondu n'est pas le même que celui du même métal étiré. Il est clair que nous ne nous occuperons pas des variations de ce genre; elles sont pour la plupart le résultat d'erreurs ou de fautes plus ou moins graves, commises dans les déterminations. Il n'y aura lieu que de tenir compte des travaux résistant à la critique.

Les premières fortes variations de densité dans les corps solides ont été observées par Brongniart (*), directeur de la manufacture de

(*) *Traité des arts céramiques ou des poteries.* Paris, 1844.

Sévres. Il fit connaître que la porcelaine éprouvait une grande diminution de densité par la cuisson, indépendamment de la contraction qu'elle montre en même temps. Le volume diminue de 10 % et la densité descend de 2,72 à 2,48.

Rose (*) a vérifié le fait l'année suivante sur la porcelaine de Berlin, et il prouva que cette diminution de densité provenait de ce que le feldspath, en fondant, abandonnait son état cristallisé pour se changer en une masse amorphe, en un verre moins dense que les cristaux. Le changement de densité se trouve donc subordonné à un changement d'état de la matière.

L'observation faite sur le feldspath a été répétée depuis sur un grand nombre de corps, de manière qu'on peut dire, d'une façon générale (mais non absolue), que les corps sont plus denses à l'état cristallisé qu'à l'état amorphe. Ainsi Schaffgotsch (**) nous montre que le faible poids spécifique de l'opale peut être augmenté, par la calcination du minéral, jusqu'à égaler celui de la silice, mais en même temps l'opale perd son eau et devient de la silice ordinaire. Rose (**) trouva, de son côté, que l'acide niobique amorphe obtenu par le chlorure de niobium, avait une densité de 5,258; chauffé, il change d'état, cristallise et pèse 4,602. L'acide pélopique et l'acide tantalique se comportent de même. Rammelsberg montra (iv) que la Hausmannite, la Braunite, la Manganite et la Pyrolucite étaient plus denses que leurs variétés artificielles amorphes. Enfin, C.-S.-C. Deville (v) a appelé l'attention sur la propriété que possèdent divers minéraux quartzzeux de se dilater quand, par un refroidissement subit après fusion, on les transformait en une masse vitreuse. Cette observation s'est confirmée pour les minéraux suivants (voir tableau, p. 125).

D'après Cossa (vi), il faudrait ajouter à ce tableau la Syénite de Biella, dont le poids spécifique varie, dans les mêmes conditions, de 2,71 à 2,45.

(*) *Annales de Poggendorff*, t. LXVI, p. 97, 1845.

(**) *Id*, t. LXVIII, p. 147, 1846.

(***) *Fortschritte der Physik*, t. IV, p. 51.

(iv) *Fortschritte der Physik*, t. XXI, p. 14.

(v) *Comptes rendus*, t. XX, p. 1453, et t. XL, pp. 769-771, 1855.

(vi) *Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. IX, p. 1426, 1876.

	POIDS SPECIFIQUES.	
	Etat cristallisé.	Etat vitreux.
Quartz	2,656	2,210
Lave	2,570	2,4642
Trachyte rosé de Chahorra.	2,7274	2,6171
Lave basaltique de Los Mayorquinos	2,9455	2,8360
Basalte du Pic de Foyo	2,9714	2,8787
Labradorite	2,6894	2,5255
Orthose	2,5610	2,3512
Amphibole	3,2159	2,8256

Selon Deville lui-même, il en serait du quartz comme du soufre qu'on obtient amorphe en refroidissant brusquement sa masse fondue : le quartz vitreux serait *allotropique* du quartz cristallisé. Le bismuth et l'étain se comportent d'une manière semblable, mais à un degré bien moindre. Le sel gemme et le corindon, au contraire, ne montrent rien de ce genre, et le plomb serait un peu plus dense après refroidissement brusque qu'après refroidissement lent : 11,362 au lieu de 11,254. On verra plus tard que 11,362 n'exprime cependant pas le maximum de densité du plomb.

C'est à une circonstance du genre de celle indiquée par Deville que l'on doit attribuer les changements de densité de l'acier après la trempe. Caron (*) a établi que l'acier *diminuait* de densité par la trempe, ce qui provient, comme pour le quartz, de ce qu'en refroidissant brusquement l'acier chauffé, on fixe, en quelque sorte, la dilatation produite par la chaleur. Il serait intéressant de s'assurer s'il ne se produit pas quelques vides ou quelques fissures microscopiques dans ce cas. Je crois bien qu'il doit en être ainsi, car il n'est pas rare d'assister à la rupture de pièces d'acier de forme compliquée quand on les trempe.

(*) *Mémoires couronnés in-4° de l'Académie royale de Belgique*, t. XXXII, p. 64.

Je ne m'arrêterai pas davantage devant les résultats mentionnés, car, on le voit à suffisance de preuve, ils établissent bien que tout changement dans la densité d'un corps a été accompagné d'un changement dans son état allotropique. Je passe à l'examen d'autres travaux se rapportant plus directement encore à notre sujet.

Le célèbre constructeur mécanicien W. Fairbairn (*), de Manchester, avait construit, en 1854, pour le physicien Hopkins, une presse destinée à vérifier si les points de fusion des corps dépendaient de la pression ; il s'est servi lui-même de cet appareil pour savoir si la densité des corps pouvait être augmentée par la pression. En comprimant du blanc de baleine à 400 atmosphères, il trouva une augmentation de densité de 0,00636 (de 0,94859 à 0,95495) ; pour l'étain, il trouva une augmentation de 0,0091 (de 7,3063 à 7,3154). Fairbairn ne nous dit pas si l'augmentation trouvée a pu être dépassée à plus haute pression. Quoi qu'il en soit, elle n'est pas tellement grande qu'elle entraîne nécessairement la conclusion que l'étain et le blanc de baleine auraient réellement éprouvé une contraction permanente. On verra plus tard que la disparition des cavités d'un métal par la pression amène précisément des différences de poids de celles indiquées par Fairbairn (**).

Quelques années plus tard, en 1860, F. Reich (***) publia sur le poids spécifique du plomb une étude intéressante pour le sujet qui nous occupe.

Les données contradictoires de Brisson, de Guyton de Morveau, de Kupffer, de Karsten et de Berzelius, sur le poids spécifique du plomb, avaient été l'origine de ce travail. F. Reich trouva, pour la densité du plomb pur, obtenu à l'aide de l'acétate de plomb et rapporté à l'eau à 4°, 11,5695 et 11,5685. Après avoir martelé ce plomb entre des feuilles de papier pour s'assurer s'il n'avait pas contenu des cavités, il trouva, chose curieuse, une faible diminution de poids

(*) *Dingler's polyt. Journal*, t. CXXXIV, p. 315.

(**) Fairbairn a soumis aussi à une pression de 6,330 atmosphères, de l'argile et il a vu que celle-ci devenait « aussi dense et aussi dure que les plus denses et les plus dures de nos roches ». Je cite ce passage parce qu'il vient à l'appui des résultats publiés par moi sur la compression des poudres des corps solides, résultats dont on a voulu contester l'exactitude.

(***) *Annales de Poggendorff*, t. CIX, p. 541.

spécifique au lieu d'une augmentation; en un mot, un phénomène inverse de celui que Fairbairn avait constaté. Musschenbroeck avait déjà observé que le plomb perdait de sa densité par la pression, mais d'après Brisson, le résultat serait nul. Guyton de Morveau trouva de son côté que le plomb diminuait en effet de densité par la pression, le martelage, l'étirage ou le laminage, mais pour lui, le fait serait dû à la facilité avec laquelle le plomb fuit et se déchire à sa surface dans ces conditions.

Reich a vérifié l'exactitude de cette explication. En comprimant du plomb, avec précaution, dans un anneau, de manière à empêcher toute fuite du métal, il observa alors une légère augmentation du poids spécifique (de 11,358 à 11,388). Il n'est pas dit, ici non plus, si 11,388 a pu être dépassé ou non. En un mot, ce travail montre que les variations du poids spécifique du plomb étaient dues à des accidents et non à une condensation vraie du métal.

Du reste, le plomb n'est pas le seul métal que le martelage rend plus léger.

En 1862, Ch. O'Neil (*) montra que le cuivre laminé diminuait de densité par l'action du marteau et qu'il reprenait sa densité par le recuit. Ici aussi le martelage produit des fissures dans le métal, surtout si on le pousse un peu loin. Le recuit à haute température les fait disparaître, peut-être parce qu'il emporte la surface du métal en la brûlant, tandis que le nettoyage subséquent et obligé met au jour les parties qui n'avaient pas été fissurées.

Les travaux précédents nous ont appris que les variations des poids spécifiques, sous température égale, pourraient être attribuées, ou bien à un accident, ou bien à un changement dans l'état allotropique d'un corps. La proposition que j'ai énoncée trouve, par conséquent, déjà un certain appui, mais on s'assurera qu'elle rencontrera, pour ainsi dire, une démonstration si complète par les travaux suivants qu'il restera bien peu de chose à y ajouter.

Déjà en 1848, G. Rose (**) fit une observation qui a de l'importance pour nous. Ayant constaté, à l'occasion d'un travail sur les alliages de l'or, que les densités de divers échantillons de ce métal

(*) *Fortschritte der Physik*, t. XVIII, p. 40.

(**) *Annales de Poggendorff*, t. LXXIII, p. 4.

variaient énormément suivant qu'on les déterminait au moyen d'or natif, d'or fondu sous du borax, ou d'or fondu sous du carbonate de sodium, ou encore selon que l'or était rapidement ou lentement refroidi, il fit battre à outrance de l'or pur à la Monnaie de Berlin, et alors il obtint des résultats concordants.

La densité moyenne de l'or frappé a été trouvée égale à 19,520 à la température de 14° Réaumur : la densité de l'or coulé variait de 19,2730 à 19,2917. Ainsi la frappe donne à l'or une densité constante. Ce résultat n'est pas dû à ce que l'or serait susceptible d'une certaine *condensation maximum*. Mais Rose montre, à suffisance de preuve, que l'or fondu dans des creusets, à l'air libre ou sous des couvertures de sels fondus, refroidi rapidement ou lentement, renferme toujours des cavités plus ou moins grandes. De plus, la surface de cet or est plus ou moins cristalline; les cristaux, en se formant les uns à côté des autres, laissent également entre eux des cavités plus ou moins prononcées, desquelles il est impossible de chasser l'air. L'action du balancier a pour effet de combler toutes ces cavités, comme on ferme les pores d'une éponge en la pressant.

Rose a fait la même observation sur l'argent pur. On sait d'ailleurs que ce métal jouit, comme l'or, de la propriété de dissoudre beaucoup de gaz à l'état fondu. Pendant la solidification, la plus grande partie des gaz est expulsée — mais non la totalité. Ce qui reste, variable en quantité, cause aussi des erreurs dans la mesure des poids spécifiques, à moins que, par une frappe énergique, on n'exprime ces dernières matières gazeuses.

Les travaux bien connus de M. Tresca sur l'écoulement des solides montrèrent, à leur tour, que la densité d'un métal demeure sensiblement constante pendant son écoulement sous l'action de la pression.

Nombre d'années après les travaux de G. Rose, Alfred Riche (*) a trouvé des résultats semblables dans ses *Recherches sur les alliages*.

A. Riche a voulu s'assurer si les différences des poids spécifiques de l'acier et du bronze, dues à la trempe, se produisaient aussi quand on soumettait ces matières à l'action du marteau ou du balancier.

(*) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 343, 1869.

Les résultats obtenus par A. Riche se trouvent reproduits dans le tableau suivant :

	ACIER.		BRONZE.	
	I	II	I	II
Densité initiale	7,845	7,847	8,527	8,660
— après 1 ^{er} recuit	7,849	7,849	8,543	8,653
— — 1 ^{re} frappe	7,839	7,843	8,771	8,738
— — 2 ^e recuit.	7,844	7,843	8,777	8,790
— — 2 ^e frappe	7,838	7,839	8,771	8,883
— — 3 ^e recuit	7,844	7,845	8,777	
— — 3 ^e frappe	7,837	7,841	8,918	
— — 4 ^e recuit	7,849	7,854	8,927	
— — 4 ^e frappe	7,849	7,849	8,937	
— — 5 ^e recuit.	7,844	7,845	8,945	

Riche en conclut, très exactement, que le choc n'amène qu'une différence à peine sensible dans la densité de l'acier, tandis que le bronze subirait une augmentation considérable de poids spécifique dans les mêmes conditions.

Il importe cependant de ne pas nous tromper. Si nous examinons comment varient les nombres se rapportant aux densités du bronze, nous sommes frappés d'abord de ce fait capital que *le recuit n'a jamais effacé l'effet de la frappe*, bien au contraire, il l'a plutôt accentué. D'après cela, la frappe ne pouvait pas avoir produit une condensation de la matière, ni même la compression de bulles de gaz isolées, disséminées dans le métal; le recuit, dans ces conditions, aurait en effet dû rétablir les choses dans leur état primitif. Il est plus probable que le bloc de bronze, loin de présenter des cavités isolées, était plutôt traversé par des fissures microscopiques, en nombre très grand, communiquant entre elles et avec l'extérieur. La frappe aura fermé ces fissures, tout en expulsant leur contenu gazeux, de manière à rendre inefficace l'action du recuit.

On pourra juger ces considérations gratuites; il n'en est rien pourtant, et voici qui le prouve.

Dans ses recherches sur l'influence de la pression sur le point de fusion des corps, Hopkins (*) avait comprimé du blanc de baleine dans un cylindre de laiton, à l'aide d'un piston, sous une pression de plusieurs centaines d'atmosphères. On observa que sitôt la fusion du blanc de baleine, *le cylindre se vida* complètement. Après avoir cherché longtemps la raison de ce fait étrange, on trouva enfin que *le liquide fuyait par les pores du métal* en mille jets si fins qu'ils étaient complètement invisibles. On se rendit maître de cet inconvénient en coulant le cylindre avec plus de précautions et en le *marteillant* longtemps sur toute sa surface. On ne pourrait pas mieux établir la porosité du laiton coulé. Je laisse à penser si le bloc de bronze de A. Riche ne pouvait pas présenter le même défaut. D'ailleurs, il y a plus encore, et même de très utile pour nous. Il résulte des nombres fournis par A. Riche lui-même que la densité du bronze marche vers un maximum à mesure que la frappe se répète. Il est facile de s'en assurer. Si l'on prend en effet les différences premières des densités du bronze à l'état initial et après chaque frappe, on obtient :

Après la 1 ^{re} frappe.	0,228
— 2 ^e —	0,100
— 3 ^e —	0,047
— 4 ^e —	0,019

c'est-à-dire que ces différences décroissaient avec une rapidité telle, qu'entre la cinquième et la sixième frappe, elles se seraient annulées. En d'autres termes, la densité n'aurait plus augmenté après la sixième frappe, elle aurait atteint son *maximum*. À partir de ce moment, le bronze se serait comporté comme l'acier ou comme l'or de G. Rose.

Le nombre des corps solides qui sont ainsi criblés de fissures invisibles ou de cavités microscopiques pleines de gaz, est plus grand qu'on ne le pense généralement. Je me bornerai à rappeler, pour le prouver, la longue discussion à laquelle a donné lieu la question de savoir si la fonte est plus ou moins dense à l'état solide qu'à l'état fondu.

(*) *Dingler's Journal*, t. CXXXIV, p. 314, 1854.

La fonte flotte sur un bain de fonte fondu. C'est un fait constaté, mais rien ne prouve moins la plus faible densité de la fonte solide. En effet, d'après F. Centner (*), des blocs de fonte d'un poids de plus de 14 kilogrammes ne flotteraient plus. S'il en est réellement ainsi, on doit voir dans cette circonstance la preuve de la porosité de la fonte coulée : celle-ci serait moins forte, toute proportion gardée, dans des blocs volumineux que dans d'autres, ce qui est facile à comprendre d'ailleurs (**).

A. Riche a étendu ses recherches au cuivre : « Ici on n'observe pas, dit-il, d'effet marqué entre la trempe et le recuit. » Il en est de même pour les bronzes pauvres en étain.

Enfin, A. Riche nous apprend aussi qu'il a fait frapper des médailles en cuivre à l'effet de s'assurer si le métal augmentait de densité. Après six passes, la densité s'est retrouvée sensiblement ce qu'elle était après la coulée.

Ces travaux montrent bien que l'acier, le bronze et le cuivre ont une densité *absolue* constante : leur densité apparente est variable entre certaines limites par suite de l'impureté physique des matériaux travaillés. •

Les observations de A. Riche ne sont pas restées isolées.

En 1878, F. Kick (***) publia un travail sur la constance de la densité du plomb. Il avait comprimé un cylindre de plomb à des pressions diverses, au moyen de la machine de Gollner employée à l'École polytechnique de Prague pour la mesure de la résistance des matériaux, et il avait constaté une conservation parfaite de la den-

(*) *Fortschritte der Physik.*, t. XIX, p. 6, 1865.

(**) Centner dit aussi que si l'on coule de la fonte dans un moule fait au moyen d'un modèle en fonte du poids de 28 kilogrammes, la masse coulée ne pèse cependant que 27 kilogrammes. Le poids spécifique de la fonte solide est donc de $\frac{1}{28}$ plus grand que celui de la fonte liquide.

D'après Miller, à la vérité (*Beiblätter*, t. I, p. 468, 1877), la fonte serait, en effet, plus dense à la température ordinaire qu'à l'état fondu, mais elle se dilaterait pourtant lors de la solidification. Cet avis est basé sur le fait que des boulets de fonte froide tomberaient d'abord au fond du bain liquide, puis flotteraient seulement quand ils seraient chauffés suffisamment. Ils émergeraient toutefois très peu du liquide.

On peut se demander si Miller ne se trompe pas et si le fait observé ne prouve pas plutôt que la fonte a des cavités remplies de gaz, qui vont se gonflant fortement par la chaleur quand la fonte se ramollit.

(***) *Dingler's Journal*, t. CCXXIX, p. 559.

sité du plomb malgré les déformations énormes du cylindre. Seul le choc d'un marteau-pilon à vapeur diminua le volume d'un cylindre de plomb de 117^{cc}56 jusqu'à 117^{cc}53. Ce choc avait aplati jusque 16 millimètres un cylindre de 59^{mm}7 de haut et de 50 millimètres de diamètre. Kick conclut lui-même de ces expériences que si, dans la pratique, on a pu observer parfois des condensations de la matière, c'est que l'écoulement déterminé dans celle-ci par la forte pression avait comblé des vides préexistants (*).

Je ferai observer encore que Kick n'a pas comprimé les métaux dans un cylindre clos. Dans ses expériences, le métal fuyait sous la pression ; elles demandent donc encore un complément. On trouvera ce dernier dans mes travaux.

Enfin, plus récemment encore, il a été démontré d'une manière claire et évidente pour le platine, pour l'iridium et pour le platine iridié, que les densités apparentes variables de ces métaux étaient dues à la présence de bulles de gaz emprisonnées et que leur densité absolue était constante pour une température donnée. Ce dernier travail que je signale est dû à MM. Broch, H. Sainte-Claire Deville et Stas ; il fait partie des recherches auxquelles s'est livrée, dans ces dernières années, la Commission internationale du mètre (**). Ces savants se sont assurés que le platine pur était perméable aux gaz, et particulièrement à l'hydrogène, à une température bien inférieure à son point de fusion. « A l'état fondu, il les dissout. Pendant le refroidissement, il les laisse échapper en produisant dans le lingot d'une part des cavités qui ont communication avec l'extérieur et d'autre part de petites bulles closes, disséminées dans la masse. »

« On constate la présence de ces bulles dans les lingots de platine en élévant suffisamment leur température. En chauffant, à l'aide d'un chalumeau alimenté par le gaz oxhydrique, un lingot bulleux, on voit, dès que la température est près du point de fusion du métal, sa surface s'élever et produire un véritable soulèvement là où les bulles existent. Les parties soulevées persistent après refroidissement... »

Le platine pur au point de vue chimique est donc impropre à la détermination des poids spécifiques, c'est en quelque sorte une

(*) Voir aussi : *Beiblätter zu den Annalen der Physik*, t. VI, p. 636.

(**) *Des types en platine, en iridium et en platine iridié à différents titres*, par MM. S.-C. DEVILLE et STAS, chez Gauthier-Villars, à Paris, 1879.

éponge à cavités plus ou moins grandes. Il n'y a donc rien d'étonnant que les physiciens aient obtenu, pour exprimer sa densité, des nombres compris entre 16,7321 (Brisson) et 25,545! (Cloud). MM. Bröch, S.-C. Deville et Stas se sont efforcés de combler complètement, par l'action combinée d'une frappe à outrance et d'un recuit, les cavités du platine coulé avant d'en prendre le poids spécifique. La frappe fut exercée à l'aide d'un balancier à médailles dont la force à chaque coup est évaluée à 50,000 kilogrammes.

Voici les résultats obtenus pour quatre disques de platine provenant de quatre préparations différentes :

	I.	II.	III.	IV.
Disques bruts de fonte . . .	21,4484	21,4366	21,0943	21,2180
Après frappe à outrance . . .	21,4635	21,4412	21,4400	21,4328
Après recuit et nouvelle frappe .	21,4417	21,4462	21,4437	21,4637
Après recuit au point de fusion de l'or et frappe.	»	»	21,4588	21,4489

On déduit facilement de là que la moyenne des différences premières des poids spécifiques des disques bruts est

0,1593.

tandis que la moyenne des différences premières des poids spécifiques après la frappe se trouve être respectivement :

0,0121,
0,0099,
0,0090.

Ces nombres montrent clairement que deux disques de platine coulé ne sont jamais comparables entre eux au point de vue de leur densité ; ils tendent seulement à le devenir quand, par une compression assez énergique, on a rendu au métal sa continuité parfaite. En outre, et ceci est le point capital, la rapide diminution de ces différences premières montre que la contraction du métal marche vers zéro avec le nombre des frappes. Celles-ci ont toujours été précédées d'un recuit de la matière, qui avait pour objet de lui rendre sa mollesse primitive, mais malgré cette circonstance le métal résiste à l'action d'une compression nouvelle. Il est donc démontré qu'il est vraiment *incompressible d'une manière permanente*, ou encore, qu'il est d'une *élasticité parfaite*.

Le résumé succinct de ces travaux montre, je pense, que la science se trouve déjà en possession — sans y avoir cependant fait assez attention — de la connaissance d'une propriété curieuse des corps solides. Il ne reste plus qu'à s'assurer, par des expériences complémentaires, si cette propriété est générale.

Je vais faire connaître maintenant les travaux que j'ai exécutés dans ce but.

3. — *Vérifications expérimentales.*

J'ai opéré sur divers métaux purs ainsi que sur un certain nombre de sels.

Je vais indiquer d'abord comment les poids spécifiques de tous ces corps ont été déterminés, ensuite je ferai connaître les conditions dans lesquelles les corps ont été comprimés, et, enfin, les résultats obtenus.

DÉTERMINATION DES POIDS SPÉCIFIQUES.

Le poids spécifique des métaux a été déterminé en opérant sur des masses de forme cylindrique aussi bien avant qu'après leur compression; mais pour les sels, il importait de mesurer leur poids spécifique, du moins avant la compression, en faisant usage de poudre provenant de cristaux. On sait, en effet, que les cristaux d'un certain volume présentent presque toujours des cavités ou des fissures remplies quelquefois par de l'air, mais le plus souvent par le liquide au sein duquel les cristaux se sont formés. Entiers, ils sont donc impropre à la détermination exacte des poids spécifiques.

Quand il s'est agi de la détermination du poids spécifique d'une poudre, j'ai opéré à peu près comme M. O. Pettersson l'a fait dans son beau travail sur les volumes moléculaires des sels isomorphes (*).

On pesait les poudres dans un petit dé en platine mince, d'une capacité de quelques centimètres cubes, suspendu par un fil de même

(*) OTTO PETTERSSON, *Untersuchungen über die Molekularvolumina einiger Reihen von isomorphen Salzen.* (K. Societät der Wissenschaften zu Upsala, Dec. 1873.)

metal, aussi fin que possible, au fléau d'une bonne balance d'analyse. Après avoir pris le poids des poudres bien sèches dans l'air, on plongeait le dé et son contenu dans du *xylol pur* et on exposait le tout sous la cloche d'une machine pneumatique. Le vide relatif était fait lentement, pour éviter les projections que le départ rapide de l'air aurait produites; il était maintenu ensuite jusqu'à expulsion complète de l'air. Cette opération est indispensable, car on sait déjà, depuis les travaux de Grassi (*), que les corps en poudre fine donnent toujours un poids spécifique trop faible, à cause de l'air qui se condense à leur surface et que l'on ne peut enlever complètement par l'agitation.

Le vase et son contenu étaient ensuite pesés dans un bain large de xylol où plongeait un thermomètre. Des déterminations spéciales avaient fait connaître d'ailleurs la perte de poids apparente du vase en platine vide.

Le xylol employé provenait de la rectification répétée de plusieurs litres du produit commercial pur. Il bouillait d'une façon constante à 159°3, 140° (sans correction), et il était complètement incolore et volatile sans résidu visible. La densité a été déterminée à l'aide d'un picnomètre en verre cubant, à 0°, 16°045114, et maintenu chaque fois, avec son contenu, à une température constante pendant plusieurs heures. Le tableau suivant exprime la moyenne de deux séries de déterminations :

TEMPÉRATURES.		DENSITÉS.
15	.	0,8674
16	.	0,8664
17	.	0,8654
18	.	0,8645
19	.	0,8635
20	.	0,8625
21	.	0,8618
22	.	0,8610
23	.	0,8603
24	.	0,8595
25	.	0,8588

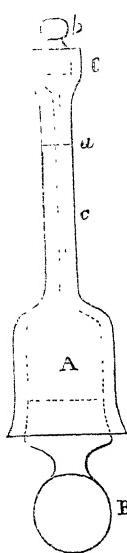
(*) *Dingler's Journal*, t. CIV, p. 428, 1874.

La densité du xylol avait été trouvée égale à 0,8660 à 15° par Warren.

La densité du xylol étant connue, on se trouve en possession de tous les éléments nécessaires pour rapporter, par le calcul, les poids spécifiques des poudres à l'eau de même température. Il est inutile d'indiquer ici ce calcul si simple et si connu. Je dirai encore que je n'ai pas rapporté les poids spécifiques à la température de 0° et au maximum de densité de l'eau, parce qu'il s'agissait seulement, dans ce travail, de s'assurer si les poids spécifiques dépendaient de la pression pour une même température.

D'un autre côté, lorsqu'il s'agissait de déterminer le poids spécifique des corps *en masse*, j'ai opéré à l'aide d'un petit pycnomètre de forme spéciale nécessitée par les dimensions faibles des solides. Les masses comprimées ont toujours dû être prises de dimensions relativement faibles, pour assurer tout l'effet possible des énormes pres-

sions qu'on exerçait sur elles. Il importait donc de prendre leur poids spécifique dans un vase assez petit, pour que le volume de l'eau restât toujours comparable au volume du corps solide. Le pycnomètre en verre que j'ai construit à cet effet est figuré par le croquis ci-joint, en grandeur d'exécution. Je puis donc me dispenser d'en donner une description détaillée et me borner à indiquer les points les plus saillants.



La masse solide dont il faut déterminer le poids spécifique, un cylindre de 8 millimètres de diamètre et de 5 à 8 millimètres de hauteur, se place dans la chambre A, qu'elle remplit presque complètement. Cette chambre est fermée par un bouchon en verre dont la forme conique est assez ouverte et qui a été rodé assez exactement pour s'enfoncer toujours à la même profondeur sans jamais la dépasser. A la chambre A est soudé, au-dessus, un tube fin c sur lequel est tracé un repère a.

Pour opérer à l'aide de cet appareil, on le pèse d'abord vide, puis on le remplit d'eau jusqu'en a de la manière que voici. Les deux bouchons B et b étant enlevés, on plonge l'appareil et les bouchons dans un vase renfermant de l'eau pure et on expose le tout dans le vide relatif, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'air de la surface du verre. Ensuite on place sous l'eau le bouchon B ; on soulève l'appa-

reil complètement rempli en le maintenant verticalement dans l'eau, de façon à faire émerger seulement la capsule *c*; on évite ainsi une élévation de température due au contact de la main de l'opérateur. Enfin on enlève l'eau contenue dans la capsule et dans le tube fin jusqu'en *a*, à l'aide de fines bandelettes de papier buvard. On note la température de l'eau, puis on retire complètement l'appareil, qu'on essuie. On place à la fin seulement le bouchon *b* quand la température de l'eau s'est équilibrée avec l'extérieur. L'appareil est alors prêt à être pesé.

Enfin, pour la troisième pesée, on introduit, sous l'eau toujours et en opérant comme précédemment, le cylindre dans la chambre A. Le calcul du poids spécifique se fait comme à l'ordinaire.

J'ai pu obtenir, en opérant de la sorte, une concordance très satisfaisante dans les déterminations des poids spécifiques, bien qu'elles eussent lieu sur des cylindres de volume très petit. On le concevra sans peine en comparant les nombres suivants, qui ont été obtenus en pesant, à diverses reprises, l'appareil pourvu d'eau seulement jusqu'au repère *a* :

TEMPÉRATURES.		POIDS de l'appareil et de l'eau.
14°0	.	4,2836
16°0	.	4,2834
17°0	.	4,2832
17°0	.	4,2834
15°5	.	4,2830
13°5	.	4,2842
15°0	.	4,2833

Cet appareil ne donne pourtant pas de bons résultats si l'on remplace l'eau par le xylol. Malgré les soins apportés à la confection des bouchons, il reparait toujours une trace de xylol sur le bord extérieur du bouchon, quelque temps après avoir essuyé ce dernier.

CONDITIONS DE LA COMPRESSION.

Les solides ont été comprimés à l'aide de l'appareil à vis qui m'avait servi en 1880 à m'assurer si la pression amenait les grains d'une poudre à se souder. Comme il a déjà été décrit, je ne

reviendrai plus sur ce point (*). J'appellerai cependant l'attention sur cette circonstance capitale que ce compresseur permet d'emprisonner la matière dans un cylindre, de manière qu'elle se trouve soutenue partout sans pouvoir fuir.

La pression maximum qu'on peut réaliser avec cet appareil est d'environ 20,000 atmosphères. En calculant cependant l'effet produit par un effort de 50 kilogrammes appliqué à l'extrémité du bras de levier qui actionne la vis dont la descente enfonce le piston dans le cylindre, on arrive au nombre de 30,000 atmosphères; mais je crois qu'on restera plus dans la réalité en prenant pour limite environ 20,000 atmosphères. En effet, les frottements énormes développés par l'écrasement partiel du piston doivent sceller si fortement ce dernier dans le cylindre que l'effet utile doit diminuer dans une mesure très grande.

Pour obtenir le maximum d'effet de la compression, on n'a jamais agi par chocs brusques sur les corps, mais par poussées successives, en laissant entre elles un intervalle de plusieurs jours. Ainsi, on serrait d'abord la vis de l'appareil sur la substance à comprimer en chargeant l'extrémité du levier de 10 kilogrammes, ce qui produisait une pression d'environ 6,000 atmosphères, et l'on abandonnait l'appareil à lui-même pendant quelques jours, puis on ajoutait une nouvelle charge de 10 kilogrammes et l'on attendait de nouveau quelques jours, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la plus forte pression possible fût atteinte. Chaque substance est restée de la sorte comprimée pendant environ trois semaines. J'ai cru devoir agir ainsi parce que j'avais observé, dans mes expériences sur la compression des poudres, qu'une pression brusque et de peu de durée ne se répartissait pas toujours uniformément dans la masse. Le fait était facile à constater parce que les poudres se soudaient alors inégalement bien dans toutes les parties de la masse. En faisant intervenir le temps dans l'acte de la compression, on devait arriver à un résultat d'autant plus complet qu'on permettait aux régions plus fortement pressées au début de *s'écouler* et de découvrir les régions que la pression n'avait pas atteintes.

Après un premier temps de compression, on retirait la substance

(*) Voir les *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 2^e série, t. XLIX, n° 5.

du compresseur, on prenait son poids spécifique, puis on la soumettait de nouveau à la pression pendant quelques jours. Finalement son poids spécifique était déterminé encore une fois.

Voici les résultats obtenus à l'aide de métaux.

On verra que j'ai fait choix de métaux ne jouissant pas, ou peu, de la propriété de dissoudre des gaz quand ils sont fondus. Ce point était du reste capital, comme on le pense bien.

On voit en effet que si, à la suite de la première compression, il s'est produit une augmentation du poids spécifique parfois assez forte, après la seconde, au contraire, il ne s'est plus manifesté que des changements incertains, les uns positifs, d'autres négatifs, et qui rentrent complètement dans les limites des erreurs d'observation qu'on est exposé à commettre en déterminant les poids spécifiques.

A. — METAUX.	POIDS SPÉCIFIQUES.		
	Avant la compression.	Après la première compression.	Après la seconde compression.
1. Plomb.	11,350 à 14°	11,501 à 14°	11,492 à 16°
2. Etain	7,286 à 10°	7,292 à 10°25	7,296 à 11°
3. Bismuth	9,804 à 13°5	9,856 à 15°	9,863 à 15°
4. Antimoine	6,675 à 15°5	6,733 à 15°	6,740 à 16°
5. Cadmium	8,642 à 17°	8,667 à 17°	8,667 à 16°
6. Aluminium (*) . .	2,7427 à 16°4	2,7517 à 16°	2,750 à 16°
7. Zinc	7,142 à 16°	7,153 à 16°	7,150 à 16°

Les nombres des deux dernières colonnes expriment certainement d'une manière plus exacte que ceux de la première colonne le véritable poids spécifique des métaux examinés, mais je tiens à faire observer que l'on ne peut cependant pas leur attribuer une valeur

(*) L'aluminium employé était le métal du commerce; je n'en garantis pas la pureté. Il n'est pas étonnant que son poids spécifique se soit trouvé un peu plus élevé que d'ordinaire.

absolue : ils n'expriment probablement qu'un minimum. Rien n'établit, en effet, jusqu'à présent, qu'une pression de 20,000 atmosphères durant plusieurs jours soit suffisante pour amener le remplissage de toutes les cavités d'un métal.

Voici, d'autre part, les résultats obtenus à l'aide de sels :

B. — SELS.	POIDS SPÉCIFIQUES.		
	Avant la compression.	Après la première compression.	Après la seconde compression.
Chlorure de potassium.	1,980 à 22°	2,071 à 22°	2,068 à 21°
Bromure de potassium.	2,505 à 18°	2,704 à 18°	2,700 à 18°
Iodure de potassium .	3,012 à 20°	3,110 à 22°	3,412 à 20°
Sulfate de potassium .	2,653 à 21°	2,651 à 22°	2,656 à 22° "
Sulfate d'ammonium .	1,773 à 20°	1,750 à 22°	1,760 à 22°
Alun d'ammonium . .	1,644 à 18°	1,629 à 16°5	1,634 à 18°
Alun de potassium . .	1,738 à 21°	1,756 à 16°5	1,750 à 16°5
Alun de cérium . . .	1,988 à 18°	2 000 à 20°	2,005 à 20°
Alun de chrome. . .	1,828 à 20°	1,823 à 16°5	"
Alun de thallium . . .	2,320 à 22°	2,314 à 16°5	2,314 à 18°

Le chlorure de potassium, le bromure de potassium et l'iodure de potassium avaient été fondus au préalable, puis pulvérisés; les autres sels ont été employés en fragments de cristaux bien séchés.

Il résulte de ce dernier tableau que pour les aluns et les sulfates on ne peut saisir aucune différence certaine entre les poids spécifiques *même après la première compression*. A l'état cristallisé, ces corps ont donc déjà atteint leur maximum de densité pour la température ordinaire; la pression ne peut rien y ajouter : ces substances sont donc incompressibles d'une manière permanente.

Il en est tout autrement du chlorure, du bromure et de l'iodure de potassium. Ces sels ont montré, après la première compression, une condensation assez forte qui ne s'est pas reproduite, à la vérité,

après la seconde compression. La condensation a été telle que le bromure de potassium aurait un poids d'environ 200 grammes de plus au litre après compression qu'avant. On a déjà observé (*) que le chlorure de potassium se présentait sous deux états différents, l'un cristallin et l'autre vitreux; son poids spécifique est alors aussi différent. Si l'on fait attention que les sels haloïdes avaient été fondus au préalable, on pourra trouver peut-être la raison de l'augmentation du poids spécifique de ces corps dans le passage de l'état vitreux à l'état cristallisé. Si ceci se confirme, on aura une preuve de plus de l'action de la pression sur les corps à états multiples. Quoi qu'il en soit, il est à remarquer que la diminution de volume ne s'est pas accentuée après la première pression et l'on doit en conclure que ces sels haloïdes présentent, comme les autres, un maximum de densité.

Je me résume et je conclus en disant que les solides se comportent sous pression comme les liquides ou les gaz. La matière ne peut être condensée par la pression que si elle admet un état allotropique plus dense encore que celui qu'elle possède au moment de la compression; en dehors de là, un abaissement de la température amène seul, peut-être, une diminution du volume de la matière. Le *poids spécifique* d'un corps est caractéristique de l'état sous lequel il se trouve à une température donnée. Cette grandeur a donc une signification de la même valeur que le *poids atomique* pour caractériser les éléments.

D'après ce que je viens de montrer, il se pourrait que le plus grand nombre des poids spécifiques admis aujourd'hui comme exacts s'écartassent plus ou moins de la vérité, surtout pour les métaux. Un travail de revision de ces grandeurs, fait en s'entourant des précautions nécessaires pour se mettre à l'abri des erreurs produites par la présence des cavités dans les corps, serait d'une utilité d'autant plus grande pour la science que l'on sait maintenant que la grandeur à mesurer ne dépend que de la température.

Il résulte aussi de ce qui précède qu'un métal écoulé ne peut pas présenter une résistance maximum à la traction sous une section donnée, puisqu'il renferme des solutions de continuité plus ou moins

(*) KRAUT-GMELIN, *Lehrbuch der Chemie*, II, p. 75.

grandes. Le martelage, en comblant les cavités, donne de la solidité au métal. C'est ce que savent très bien les constructeurs de machines. Il y a là un point très important pour les arts techniques, sur lequel je me propose de revenir plus tard.

• Un mot encore.

On a vu, par les travaux de Riche, de Rose, de Broch, de Sainte-Claire Deville et de Stas, cités plus haut, que le recuit d'un métal qui a été frappé ou comprimé n'avait jamais eu pour conséquence de diminuer sa densité même si la frappe l'avait augmentée. Mais on sait, d'autre part, que le recuit rend de la mollesse à un métal frappé; il se pourrait donc qu'à une température élevée il se produisît dans certains métaux un travail de désagrégation qui serait sans influence sensible sur le volume occupé par le métal à la température ordinaire. Cette question importante, au point de vue des actions moléculaires qui s'accomplissent dans les corps solides, demande une étude spéciale. Je me propose de l'entreprendre et j'aurai l'honneur de présenter à l'Académie les résultats qu'elle pourra me fournir.

Sur les quantités de chaleur dégagées pendant la compression des corps solides.

(Bulletin de la Société chimique de Paris, nouv. sér., t. XLI, 1884, pp 488-492.)

M. Ed. Jannettaz a soumis un bloc de métal de cloche à une pression évaluée à 6,000 atmosphères, et il a vu (*) le bloc « s'élancer d'entre les plateaux compresseurs en éclats qui ont volé de toutes parts autour de lui. Ces éclats étaient presque brûlants lorsqu'on les a ramassés; ils étaient couverts, dans une grande partie de leur étendue, d'une sorte de vernis jaune d'or, qui indiquait une fusion superficielle de la matière et qui n'était pas sans analogie avec celui dont sont enveloppées les pierres météoriques. »

A la suite de cette expérience, M. Jannettaz pense que la compression des corps solides détermine le dégagement de « quantités considérables de chaleur », et il attribue la formation des combinaisons chimiques sous pression plutôt à la chaleur que produit la pression qu'à celle-ci même (**).

A mon avis, il y a là une erreur, et, je tiens à le dire, si je n'ai pas touché, dans mes précédents articles, la question de la quantité de chaleur que peut produire une pression de quelques milliers d'atmosphères s'exerçant sur un corps solide, c'est que je l'avais cru vidée par la théorie mécanique de la chaleur. Puisqu'il semble ne pas en être ainsi, je me permettrai d'appeler l'attention sur une con-

(*) *Bulletin de la Société géologique de France*, t. XII, p. 233.

(**) *Bulletin de la Société chimique*, t. XLI, p. 414.

sidération spéciale importante, ainsi que sur quelques expériences nouvelles et peut-être décisives.

On le sait, tout dégagement de chaleur accompagnant une action mécanique a pour origine une consommation de travail. Cela étant, la pression stationnaire ou inactive, savoir celle qui s'exerce sans espace parcouru, ne peut absolument pas engendrer de chaleur; elle n'opère, en effet, aucun travail. Mais il n'en est pas de même de la pression active ou dynamique; celle-ci engendre de la chaleur pendant qu'elle travaille, c'est-à-dire pendant qu'elle produit une diminution de volume du corps sur lequel elle s'exerce. Pour connaître la quantité de chaleur produite, il suffit d'évaluer la grandeur du travail consommé.

Or, dans toutes les compressions faites sur des corps solides, à l'aide de mon appareil à poids et à levier, j'ai chaque fois pu m'assurer que le piston cessait de descendre, avant même d'avoir parcouru une course de 1 millimètre, quand on comprimait un bloc de 10 millimètres environ de hauteur sous 7,000 atmosphères. Le travail effectué pendant cette descente est mesuré par le produit du poids qui agit à l'extrémité du bras de levier par le chemin parcouru. Comme il faut charger l'extrémité du levier d'un poids de 280 kilogrammes pour obtenir une pression de 7,000 atmosphères, on aura la grandeur du travail dépensé par le produit

$$280 \text{ kilogr.} \times 12,5 \times 0^{\text{m}}001 = 7 \text{ kilogrammètres,}$$

12,5 étant le rapport des bras de levier de l'appareil.

Toute la chaleur produite par une compression d'un cylindre d'un corps solide de 10 millimètres de haut doit provenir de ces 7 kilogrammètres, dans l'hypothèse, exagérée, où sa hauteur diminuerait de 1 millimètre sous une pression de 7,000 atmosphères. Or, 424 kilogrammètres équivalent à 1 calorie; donc, dans les conditions indiquées, on ne produira que 7 : 424 ou 0,0165 de calorie.

Pour rendre ce résultat plus sensible, déterminons l'élévation de la température que ces 165 dix-millièmes de calorie peuvent produire dans un cylindre en fer de 8 millimètres de diamètre et de 10 millimètres de haut (*), dans l'hypothèse où la chaleur serait utilisée sans perte aucune.

(*) Ce sont les dimensions données par mon compresseur.

Ce cylindre aurait un poids de 5^{er}516, et, la chaleur spécifique du fer étant 0,114, on a

$$\frac{1 \text{ cal.} \times 1000}{0,114 \times 5^{\text{er}}516} \times 0,0165 = 40\ 64.$$

Si l'on fait attention maintenant que toutes les pièces métalliques de l'appareil sont au contact forcé pendant la compression, on se convaincra qu'il est illusoire de ne tenir compte, dans le calcul, que de 5^{er}516 de matière; bien certainement on devrait prendre un poids dix fois, cent fois plus fort. Les 40°64 sont l'expression d'un maximum qui ne peut être atteint dans la pratique; en réalité, il s'agira tout au plus d'une élévation de la température de quelques centièmes de degré.

Voici, du reste, quelques expériences démontrant l'exactitude des considérations théoriques précédentes :

1^o On sait que la phorone est une substance cristalline, assez dure, qui fond à la température de 28°. Il me paraît évident que cette substance devrait entrer en fusion sous une pression de 7,000 atmosphères, si 6,000 atmosphères suffisent vraiment à faire fondre superficiellement du métal de cloche. Cependant il n'en a rien été. Sous cette forte pression, les fragments des cristaux de phorone se sont soudés, en une masse compacte, mais sans entrer d'abord en fusion. Je me suis assuré de ce point capital en plaçant dans le cylindre du compresseur, au-dessus de la poudre des cristaux de phorone, une petite balle de plomb; celle-ci devait évidemment traverser la phorone liquide et tomber au fond du cylindre, dans le cas où la pression aurait déterminé la fusion de la phorone. Eh bien, après chaque compression, j'ai trouvé la balle de plomb où je l'avais mise, incrustée dans la matière, mais jamais elle n'était tombée au fond du cylindre, même quand l'épaisseur de la phorone n'atteignait que 1 à 2 millimètres.

Cette manière de s'assurer si un corps fond sous pression a été déjà employée par Mousson dans son étude sur la glace.

2^o Pour varier cette expérience, j'ai remplacé la phorone par l'azoxybenzol, qui fond à 56°; le résultat a été le même : on n'a pu observer de fusion.

3^o On pourrait penser cependant que la chaleur produite par la

compression d'un solide en fragments détermine pendant un instant une haute température à la surface des particules du solide, puis que cette température se répartit uniformément dans la masse. Si cette manière de voir était exacte, je m'empresserais de reconnaître que les sulfures formés sous pression devaient leur origine à la chaleur produite à la surface des grains des métaux ou des grains de soufre; mais on va voir qu'il n'en est rien.

J'ai comprimé, en effet, sous 7,000 atmosphères, de la poudre à tirer sans jamais provoquer d'inflammation. Il est clair cependant, me paraît-il, que toute élévation de la température suffisant à produire une inflammation en un point seulement de la masse devait aussitôt entraîner la déflagration générale. Après chaque compression, j'ai obtenu un cylindre de poudre très compact, où l'on ne retrouvait plus le moindre vestige des grains primitifs (*).

J'ai eu le plaisir de montrer, dans mon laboratoire, les résultats de ces expériences à M. Oechsner de Coninck, et je suis heureux de me prévaloir du témoignage que notre savant confrère pourra donner de l'exactitude de mes observations.

Le résultat négatif donné par la compression de la poudre à tirer semble confirmer aussi ce que je disais en 1880, savoir que la compression d'un mélange de corps ne déterminait de combinaison chimique que si le volume spécifique du ou des produits de la combinaison est plus petit que le volume spécifique des éléments avant la combinaison. Les produits de la déflagration de la poudre occupent un volume considérable relativement au volume de la poudre elle-même, et, je le répète, il ne serait pas impossible que la raison de la non-combinaison des éléments de la poudre sous pression se trouvât dans cette circonstance.

D'ailleurs, on se rappelle sans doute que j'avais déjà obtenu un résultat négatif analogue à celui qui nous occupe, en comprimant un mélange de carbone et de soufre ou un mélange de phosphore rouge et de soufre : il ne s'était pas formé la moindre trace de sulfure de carbone ou de sulfure de phosphore. J'avais conclu de là que le

(*) Il est bien connu aussi que dans les fabriques de poudre de guerre on façonne les grains de poudre spéciaux, destinés à la grosse artillerie, par une compression du pulvérin pouvant aller jusqu'à 2,000 atmosphères. Je ne sache pas, cependant, qu'on ait déjà soumis la poudre à 7,000 atmosphères de pression.

phosphore rouge et le carbone avaient perdu, par leur condensation à l'état allotropique sous lequel ils m'avaient servi, leurs facultés chimiques. Ces dernières se seraient peut-être réveillées si la pression n'avait empêché le carbone et le phosphore de prendre le volume spécifique qu'ils occupent lorsqu'ils sont chimiquement actifs. On le voit, tous ces faits sont du même ordre. Je me propose, du reste, de les étudier d'une manière approfondie.

En résumé, ces quelques expériences montrent, je crois, que la compression d'un corps solide ne développe pas de si grandes quantités de chaleur qu'on l'a pensé. Si M. Jannettaz a vu du métal de cloche éprouver une fusion superficielle entre les plateaux de son appareil, c'est que le métal, non soutenu latéralement, a été exprimé d'entre les plateaux et a subi un frottement intense qui a consommé beaucoup plus de travail que la simple compression n'eût pu le faire. Je prierai M. Jannettaz de vouloir bien comprimer de la poudre à tirer entre les plateaux de son appareil en la soutenant latéralement, de manière à l'empêcher absolument de fuir sous la pression et par conséquent d'éprouver un frottement; M. Jannettaz pourra s'assurer que, dans ces conditions, il ne se produira jamais de déflagration.

Je crois donc pouvoir admettre que les combinaisons chimiques engendrées sous pression ne sont pas dues à la chaleur développée pendant la compression, mais qu'elles ont leur raison d'être simplement dans le contact intime que la pression détermine entre les particules solides des éléments mélangés.

Sur les quantités de sulfures qui se forment par des compressions successives de leurs éléments.

(*Bulletin de la Société chimique de Paris*, nouv. sér., t. XLI, 1884, pp. 492-498)

Je me suis placé jusqu'à présent, dans l'étude de l'action de la pression sur les corps solides en poudre, à un point de vue spécial; je n'ai encore considéré la question que par son côté qualitatif. Ainsi, quand je me suis assuré si les corps solides se soudaient, à froid, sous la seule action de la pression, je me suis borné à constater le fait, sans mesurer encore, avec précision, l'effort nécessaire pour produire un résultat donné à l'aide d'une substance d'une nature déterminée.

D'autre part, je ne me suis assuré aussi qu'au point de vue qualitatif si la pression pouvait déterminer la combinaison de certains éléments quand ils étaient mélangés à l'état de poudre sèche. J'ai obtenu, on se le rappelle, des alliages, plusieurs arséniures et divers sulfures. Il ne s'agissait encore, dans ces premières recherches, que d'un essai préliminaire, je dirai même que d'une ébauche d'un travail qui restait àachever par la suite. Il était nécessaire, en effet, de connaître exactement le rôle que jouait la pression dans ces phénomènes, c'est-à-dire de savoir si la quantité de la combinaison formée dépend à la fois de l'énergie de la pression et du développement de la surface de contact des grains des corps solides, ou peut-être de cette surface de contact seulement.

J'ai entrepris maintenant ces travaux complémentaires, et j'aurai l'honneur de communiquer successivement, à la Société chimique, les résultats qu'ils me donneront. On voudra bien me permettre de

procéder de la sorte, en considération du temps que nécessitera l'achèvement de ce travail.

Aujourd'hui, je me suis posé la question de savoir dans quelle mesure augmentait la quantité de sulfure fournie à l'aide de divers métaux, la pression restant constante, mais la surface de contact allant se développant. La réponse que l'expérience a donnée à cette question montre, ainsi qu'on va le voir, le rôle important que joue la grandeur relative de la surface de contact dans les phénomènes que la pression produit sur les corps solides et secs.

Mes déterminations actuelles embrassent la formation du sulfure d'argent, du sulfure de cuivre et du sulfure de plomb ; je ferai connaître bientôt les résultats fournis par les sulfures solubles dans les acides minéraux dilués, tels que les sulfures de zinc, de fer, etc.

Voici comment on a procédé :

L'argent était réduit en poudre fine à l'aide de la lime ; le cuivre provenait de la réduction de l'oxyde cuivrique fin par l'hydrogène ; le plomb était employé en grains grossiers, tels que la râpe les produit. La poudre des métaux a été mélangée avec du soufre pulvérisé, provenant de cristaux et non de fleur de soufre, dans la proportion voulue respectivement par les formules Ag_2S , CuS et PbS . Pour faire ces mélanges, on a agité simplement les poudres au moyen d'un pinceau fin, sans leur faire subir aucune pression. Le soufre employé était complètement soluble dans le sulfure de carbone ; on a eu soin de s'en assurer par un essai spécial. Ceci avait une importance capitale pour la méthode suivie dans l'analyse des produits.

Les mélanges de soufre et des métaux ont été ensuite soumis, par portions de 2 à 3 grammes, à une pression de 7,000 atmosphères. Les blocs ainsi formés ont été de nouveau réduits en poudre, soit par l'action d'une lime fine quand ils provenaient de la compression de l'argent et du soufre ou du plomb et du soufre, soit par la pulvérisation au mortier d'agate quand on avait affaire au produit de la compression du cuivre et du soufre (*). Ces poudres étaient comprimées à leur tour à 7,000 atmosphères, puis pulvérisées de nouveau, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on eût formé des blocs ayant subi six compressions. On avait réservé, d'ailleurs, des blocs des

(*) Ce sulfure était si dur que la lime ne l'entamait qu'avec difficulté.

diverses compressions antérieures pour les soumettre également à l'analyse.

Le but que l'on désirait atteindre en opérant de la sorte est évident, je pense. Le nombre des points de contact du métal et du soufre après un premier mélange est nécessairement très petit. En réduisant en poussière, par l'emploi de la lime, le bloc obtenu par une première compression, on découpe à nouveau chaque grain de limaille du métal en grains plus petits, et l'on réalise de nouvelles surfaces de contact entre le métal et le soufre.

Pour l'analyse des produits, on a réduit les blocs en poudre fine et on a lavé complètement, sur des filtres, des poids connus de cette poudre au sulfure de carbone. Il va de soi que le sulfure de carbone employé avait été purifié d'avance par une longue agitation avec du mercure, suivie d'une distillation : il était volatil, sans résidu. On pesait ensuite la poudre, après s'être assuré qu'elle ne cédait plus rien au sulfure de carbone, et l'on poursuivait l'analyse par les procédés ordinaires.

Voici les résultats obtenus :

	1 ^e COMPRESSION DE L'ARGENT ET DU SOUFRE.			
	Première compression.	Deuxième compression.	Quatrième compression.	Sixième compression
Prise d'essai	2g 6434	2g 2564	2g 9398	3gr 0858
Soufre dissous par CS ²	0,3360	0,2550	0,1618	0,1620
Soufre combiné	0,0154	0,0361	0,2175	0,2765
Ag ² S correspondant	0,1494	0,2798	1,3731	2,1429
Ag ² S %	4,51 %	12,43 %	46,74 %	69,41 %

Ces résultats ont été contrôlés par un dosage direct de l'argent à l'état de chlorure.

On voit que la quantité de sulfure d'argent formée augmente d'une manière extraordinaire jusqu'à la quatrième compression ; après, elle grandit moins vite. Si l'on trace le diagramme du phénomène, on peut s'assurer que la courbe qui tournait d'abord sa convexité vers

l'axe des compressions montre un point d'inflexion vers la cinquième compression.

Il se pose ici une question qu'il importe de résoudre : L'augmentation de la quantité de sulfure d'argent est-elle bien due aux compressions successives, ou ne se produit-elle pas plutôt pendant la pulvérisation des blocs, à la suite du frottement inévitable du métal contre le soufre? Pour répondre à cette question, on a pris une certaine quantité de la poudre du bloc qui avait été comprimé deux fois (2^e colonne du tableau précédent) et, avant de l'analyser, on lui a fait subir une pulvérisation supplémentaire pendant cinq minutes environ, en la broyant sur une plaque en verre dépoli à l'aide d'une molette. La couleur grise de la poudre n'avait éprouvé aucun changement visible, elle était restée moins foncée que la poudre fournie par un bloc comprimé trois fois.

Voici le résultat de l'analyse :

Prise d'essai	4g 2760
Soufre dissous par CS ²	0,4422
Soufre combiné.	0,0224
Ag ² S correspondant	0,1736
Ag ² S % / . . .	13,60 %

Par conséquent, la simple pulvérisation d'un mélange de soufre et d'argent est déjà accompagnée de la combinaison de ces corps; celle-ci est cependant incomparablement plus lente que celle que détermine une forte pression.

Le fait que je signale n'est pas nouveau; on sait depuis longtemps que le mercure se combine, à froid, au soufre quand on triture les deux corps dans un mortier. Mais ce qui est peut-être moins connu, c'est que M. Böttlinger (*) a obtenu aussi du sulfure de mercure en broyant de l'outremer avec du mercure. Ce chimiste a obtenu de même du sulfure de plomb et du sulfure d'argent en broyant de l'acétate de plomb sec et de l'azotate d'argent avec de l'outremer.

Avant de passer à l'indication des résultats obtenus par les compressions successives du plomb et du cuivre avec le soufre, je tiens

(*) *Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 345.

à mentionner encore un fait qui me paraît n'être pas sans importance.

J'ai analysé un des blocs obtenus l'année précédente dans mes essais qualitatifs en comprimant deux fois un mélange d'argent et de soufre. Voici le résultat :

Prise d'essai	2gr0325
Soufre dissous par CS ²	0,1530
Soufre combiné	0,1092
Ag ² S correspondant	0,8463
Ag ² S %	41.63 %

Ainsi donc, le temps joue aussi un rôle considérable dans la sulfuration de l'argent quand une pression énergique a mis au préalable le métal au contact du soufre ; la quantité de sulfure formée est presque quadruplée après l'espace d'une année. On me permettra de ne pas tirer aujourd'hui de ce fait encore isolé les conclusions qu'il peut renfermer et de faire d'abord un examen plus approfondi des questions, nouvelles peut-être, qu'il soulève.

	2 ^e COMPRESSION DU PLUMB ET DU SOUFRE.			
	Première compression.	Deuxième compression.	Quatrième compression.	Sixième compression
Prise d'essai	3gr9634	3gr3968	4gr0466	2gr6244
Soufre dissous par CS ²	0,4311	0,3668	0,3896	0,4946
Soufre combiné	0,0058	0,0880	0,1522	0,4568
PbS correspondant	0,0433	0,6572	1,4367	4,4961
PbS %	1.32 %	49.34 %	28.08 %	45.54 %

L'augmentation brusque de la quantité du sulfure de plomb de la première compression à la deuxième doit peut-être être attribuée à la dimension plus grande des grains de plomb mis en usage ; ils avaient été produits par la râpe et non par la lime.

3^e COMPRESSION DU CUIVRE ET DU SOUFRE.

	Première compression.	Deuxième compression	Quatrième compression	Sixième compression
Prise d'essai	1gr8458	1gr3916	2gr7162	2gr0446
Soufre dissous par CS ² . .	0,5689	0,3895	0,6950	0,4532
Soufre combiné	0,0828	0,0795	0,2498	0,2356
CuS correspondant, ou . .	0,4367	0,2360	0,6523	0,7016
Cu ² S —	0,2600	1.1965	1 0887	1,1633
CuS %	8.49 %	16.95 %	24.02 %	34.60 %
Cu ² S %	14.09 %	28.20 %	40.08 %	56.89 %

Comme il restait un doute touchant la question de savoir si le sulfure de cuivre formé répondait à la formule CuS ou à la formule Cu²S, j'ai fait figurer, dans le tableau précédent, les résultats auxquels conduit le calcul dans l'un et dans l'autre cas.

J'ai analysé aussi un bloc obtenu depuis quatre années déjà en comprimant du soufre avec de la limaille de cuivre une seule fois : voici les documents de l'analyse :

Prise d'essai	1gr1869
S dissous par CS ²	0,3171
S combiné	0,0834
CuS %, ou	20.86 %
Cu ² S %	34.69 %

Le temps exerce par conséquent aussi une influence considérable sur la quantité de sulfure de cuivre qui se forme.

CONCLUSIONS. — Les expériences dont il vient d'être fait mention montrent bien, je pense, que la pression détermine, dans certaines conditions, la combinaison de corps solides entre eux : la quantité du corps composé produite dépend à la fois de la grandeur des surfaces de contact des éléments et de la durée de ce contact. En d'autres termes, on atteindrait dès la première compression un résultat com-

plet dans la formation des sulfures, s'il était possible de réaliser, au préalable, un mélange suffisamment intime du métal et du soufre soumis à la pression.

Les phénomènes de combinaison sous pression sont à rapprocher, par leur nature, des combinaisons lentes qui se produisent dans certaines conditions. Ainsi, un morceau de sodium, exposé à l'action de l'air sec, s'oxyde lentement bien que sa température se trouve en dessous du point d'inflammation proprement dit; de même l'argent, mis de force au contact du soufre, passe lentement à l'état de sulfure sans qu'une élévation sensible de la température soit nécessaire : en un mot, je dirai qu'il se produit, sous l'action de la pression, une espèce de cémentation du métal par le soufre.

D'après ce qui précède, il est clair que si l'on soumet un mélange de corps solides, en poudre, à une pression unique et de peu de durée, le résultat devra être très imparfait. C'est là ce que M. Jannettaz a constaté et je suis d'accord avec lui sur ce point, les analyses que je viens de faire connaître le montrent bien; et il ne faut pas perdre de vue que la pression n'est pas un agent chimique au même titre que la chaleur ou l'électricité. Aussi je m'explique parfaitement que M. Jannettaz n'aït pas réussi à reproduire, par la pression, un alliage fusible; mais si M. Jannettaz veut bien réduire en limaille le bloc métallique qu'il a obtenu et le comprimer de nouveau quelques fois, ainsi que je l'ai fait dès le principe, il s'assurera facilement de l'exactitude de mes observations.

Du reste, j'ai eu le plaisir de montrer aussi, il y a quelques jours, ces expériences à M. Oechsner de Coninck, qui a comprimé lui-même un mélange de limailles de bismuth, de plomb, d'étain et de cadmium fait dans les proportions voulues et s'est assuré que la masse obtenue fondait dans l'eau chaude déjà après la deuxième compression. Il me sera permis de réitérer publiquement à notre savant confrère mes remerciements pour l'intérêt qu'il a bien voulu prendre à ces expériences.

J'aurai bientôt l'honneur de présenter à la Société chimique la continuation de ces recherches.

Réaction du sulfate de baryum et du carbonate de sodium sous l'influence de la pression.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. X, n^o 8, p. 204, 1855, et *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLIV, p. 166, 1855.)

On sait que si l'on fond un mélange de carbonate de sodium et de sulfate de baryum, la réaction de ces deux corps est complète quand le carbonate de sodium est employé en quantité suffisante. Après refroidissement, on peut enlever, à l'aide de l'eau, les sels solubles et l'on constate que le résidu insoluble est formé exclusivement de carbonate de baryum.

J'ai vérifié qu'une réaction semblable, mais moins complète, se passait aussi, à froid, sous l'influence de la pression seule. Ce fait me paraissant avoir une certaine valeur pour nos connaissances sur les actions moléculaires qui ont lieu entre les corps solides en contact, je prie l'Académie de bien vouloir en accueillir la relation et de considérer cette petite note comme faisant suite aux travaux que j'ai entrepris, depuis quelque temps déjà, sur les réactions chimiques déterminées par la compression des corps solides.

J'ai fait un mélange, aussi intime que possible, d'*une* partie de sulfate de baryum pur, obtenu par précipitation et desséché au préalable pendant plusieurs heures à la température de 160°, avec *trois* parties de carbonate de sodium, également pur et desséché aussi à la même température. Ce mélange m'a servi à étudier l'action de la *pression seule*, puis l'action de la *pression* et du *temps*, et enfin l'action de la *pression* et de la *température* sur la proportion de *carbonate de baryum* formée. J'ai opéré chaque fois sur un gramme, environ, de matière; le petit cylindre obtenu par la compression était ensuite pulvérisé aussi finement que possible et la poudre était soumise à un lavage complet à l'eau froide; le résidu insoluble, recueilli sur un

filtre, était analysé, par le procédé ordinaire, pour connaître la proportion de carbonate de baryum qu'il renfermait.

1^o *Action de la pression seule.*

Après une compression du mélange, à 6,000 atmosphères environ et durant quelques instants seulement, on trouve que 0.94 % de la quantité primitive de sulfate de baryum ont été transformés en carbonate de baryum.

Une analyse de contrôle du mélange non soumis à la compression, mais ayant subi le même traitement au mortier, n'a donné que *des traces* de carbonate de baryum échappant à une pesée exacte. Il est donc établi qu'une seule compression produit la transformation d'environ *un pour cent* de la quantité de sulfate de baryum comprise dans le mélange.

Si l'on pulvérise un cylindre formé par une compression du mélange, pour soumettre la poudre obtenue à une nouvelle compression suivie, à son tour, d'une pulvérisation, et ainsi de suite, on trouve qu'après trois compressions successives la proportion de carbonate monte à 4.78 %, et après six compressions successives, à 8.99 %.

Ce résultat remarquable montre, d'une manière évidente, me semble-t-il, l'influence exercée par le renouvellement des *surfaces de contact* des corps capables de réagir, sur la masse du produit de la réaction. Il confirme aussi les observations que j'ai faites antérieurement sur la formation des arsénures et des sulfures à l'aide de la pression.

2^o *Action de la pression et du temps.*

Si l'on abandonne à eux-mêmes des cylindres obtenus par une, trois ou six compressions successives pendant un temps de plus en plus long, on obtient un résultat intéressant que le tableau suivant permet d'embrasser d'un seul coup d'œil :

NOMBRE DES COMPRESSIONS.	0 jour.	7 jours	44 jours	24 jours.	28 jours
1 compression à 6,000 atm. . . .	0.94	1.60	3.08	3.94	3.84
3 id. id. . . .	4.78	6.78	9.04	—	9.45
6 id. id. . . .	8.99	9.94	10.89	—	11.08

c'est-à-dire que, quel que soit le nombre de compressions successives auxquelles le mélange a été soumis, *l'action chimique ne cesse pas avec la pression*, mais elle s'achève pendant un certain temps encore; ce n'est qu'après une période de quatorze jours qu'elle paraît arrêtée. Il me semble difficile d'interpréter ce fait si l'on n'attribue pas à la matière *la faculté de diffuser même lorsqu'elle se trouve à l'état solide*. La question de la *diffusibilité* de la matière à l'état solide a souvent été agitée, mais je ne crois pas qu'elle ait été vérifiée par l'expérience d'une manière satisfaisante jusqu'à ce jour. Le fait que je viens de signaler nous montre une région à explorer, et peut-être bien sera-t-on conduit, en la parcourant, vers l'explication de plus d'un phénomène naturel non encore élucidé. Je ne propose de m'occuper de cette question sitôt que les circonstances me le permettront.

Il est utile d'ajouter encore que des analyses de contrôle ont été également faites sur le mélange en poudre, non comprimé, afin de s'assurer, ici aussi, de l'influence du temps. Même après trente-sept jours d'attente, la proportion de carbonate de baryum formée dans le mélange était insuffisante pour permettre une détermination précise; il n'y a donc aucun doute sur l'exactitude du fait mentionné plus haut.

5^e Action de la pression et de la température.

Deux cylindres obtenus, l'un par trois compressions successives et l'autre par six compressions successives, ont été coupés en deux parties égales; deux des moitiés ont été analysées après quatorze jours de repos sans avoir été chauffées et ont fourni respectivement les nombres 9.01 % et 10.89 % qui figurent dans le tableau du paragraphe précédent. Les autres moitiés ont été chauffées pendant trois heures, à 120°, dans une étuve sèche, puis elles ont été soumises à l'analyse. Contre mon attente, l'analyse a montré que ces moitiés renfermaient moins de carbonate de baryum que celles qui n'avaient pas été chauffées. Elles n'en renfermaient que 7.07 % au lieu de 9.01 % et 9.89 % au lieu de 10.89 %.

On doit conclure de là que la chaleur a exercé une action opposée à celle de la compression. Ce fait, remarquable à plus d'un titre, nous oblige à admettre que la chaleur n'intervient pas dans les réactions précédentes pour provoquer la formation du carbonate de

baryum et que celle-ci est bien due au contact intime produit par la pression. Je me propose de soumettre encore à un contrôle étendu et minutieux l'exactitude du fait que je viens de signaler, mais il me sera permis de le considérer, dès maintenant, comme venant à l'appui d'expériences que j'ai fait connaître antérieurement (*).

Le présent travail demande un complément : l'étude de la réaction du *carbonate de baryum* et du *sulfate de sodium* sous l'influence de la pression, du temps et de la température; cette étude m'occupe pour le moment : j'aurai bientôt l'honneur d'en communiquer les résultats à l'Académie.

(*) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLI, p. 488.

Réaction du carbonate de baryum et du sulfate de sodium sous l'influence de la pression.

(*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLVI, p. 299, 1886.)

J'ai eu l'honneur de faire part à la Société chimique, dans le courant de l'année dernière (*), des résultats obtenus en soumettant à des pressions de plusieurs milliers d'atmosphères un mélange de sulfate de baryum et de carbonate de sodium. On se le rappelle, l'expérience a prouvé que ces corps entraient en réaction à la température ordinaire, bien qu'ils fussent tous deux à l'état solide.

La durée du contact intime provoqué par la pression entraînait aussi comme facteur dans le résultat final. Ainsi, après une durée de vingt-huit jours, la quantité de carbonate de baryum, formée par la compression, était environ triple de celle engendrée dans le principe.

Ce fait ne pouvait s'expliquer que par la diffusion sèche des matières mises en contact. Il venait à l'appui des observations déjà faites par Sydney (**), Colson (***) et Violle (iv) sur la diffusibilité de divers corps solides et en particulier sur la diffusibilité du carbone.

J'ai complété aujourd'hui mes recherches par l'étude du phénomène inverse : celui de l'action du sulfate de sodium sur le carbonate de baryum. Cette question m'a paru mériter d'autant plus l'attention, que l'étude de phénomènes de ce genre paraît pouvoir

(*) *Bulletin de la Société chimique*, t. XLIV, p. 166.

(**) *Beiblätter*, t. V, p. 172.

(***) *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 74, et t. XCIV, p. 26.

(iv) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 28.

être utilisée par les géologues pour l'explication de la formation de maintes roches. Ainsi G. Hughes a fait connaître, il n'y a pas longtemps (*), un événement curieux accompli sur l'une des îles de coraux de l'Océan Indien. Le corail se serait transformé, sur une épaisseur notable, en phosphate de calcium par le contact prolongé du guano déposé à la surface de l'île par les oiseaux marins. Il est très probable que l'on observera encore beaucoup de phénomènes de ce genre.

J'ai fait usage de sulfate de sodium desséché complètement par la fusion ignée, réduit ensuite à l'état de poudre fine et exposé alors pendant plusieurs heures à une température de 160°. Le carbonate de baryum a été obtenu par précipitation et desséché également avec le plus grand soin.

Le mélange de ces corps, dans les proportions de 1 partie de BaCO₃ pour 5 de Na₂SO₄, a été opéré en agitant pendant longtemps leurs poudres dans un flacon bien sec.

Comme dans mon précédent travail, j'ai étudié d'abord l'action de la pression seule, puis l'action de la pression et du temps, et enfin l'action de la pression et de la température.

1^o *Action de la pression seule.* — Après une compression du mélange, à 6,000 atmosphères environ, pendant quelques instants, on trouve que 59.16 % de la quantité de carbonate de baryum sont passés à l'état de sulfate de baryum.

Toutefois cette transformation n'est pas le produit exclusif de la pression. En effet, le mélange obtenu par agitation, mais non comprimé, analysé dans les mêmes conditions, a fourni déjà 49.79 % de sulfate de baryum. En outre, en traitant un poids identique de carbonate de baryum par une solution de sulfate de sodium au titre de celle qui s'est produite dans le courant des analyses précédentes, j'ai obtenu déjà 40.29 % de sulfate de baryum (**).

En tenant compte de ces circonstances, on est conduit à admettre que la simple agitation du carbonate de baryum sec avec le sulfate de sodium fournit déjà 49.79—40.29, soit 9.5% de sulfate de baryum;

(*) *Quart. Journal of the Geol. Society*, t. XLI, p. 80.

(**) Ce fait est connu. Il a été observé par plusieurs chimistes et surtout par Malaguti, pendant ses recherches sur l'action des solutions de sels sur les sels insolubles.

ensuite, la compression en produit à son tour 9.57 % (59.16 - 49.79).

J'ai tenu à m'assurer si cette réaction des corps solides à l'état de poudre pouvait être généralisée. A cet effet, j'ai agité, dans un flacon, du sulfure de cuivre et de l'azotate d'argent : il s'est produit à la longue un corps jaune que je n'ai pu analyser encore, parce qu'il se décomposait au contact de l'eau en sulfure d'argent et en azotate de cuivre.

Quoi qu'il en soit de cette lacune, la formation de ce corps jaune démontre déjà la réalité de la réaction. Je reprendrai cette étude qui exige, pour être bien faite, un appareil à agiter pouvant fonctionner d'une manière ininterrompue pendant longtemps. Je prie donc le lecteur de ne considérer ces quelques mots que comme une *prise de date*.

Revenons à notre sujet. Si l'on pulvérise le résultat d'une première compression pour soumettre la poudre obtenue à des compressions successives, on trouve qu'après trois compressions, la proportion de sulfate formé monte à 69.25 % et après six compressions à 75.51 %. Ce résultat montre combien est grande l'influence du renouvellement des surfaces pendant l'acte chimique.

2^e *Action de la pression et du temps.* — En abandonnant à eux-mêmes des cylindres obtenus par une, trois ou six compressions successives, la quantité de sulfate formé grandit, dans une certaine proportion, jusqu'à atteindre une limite qui paraît marquer le terme de la réaction. Le tableau suivant résume ces résultats.

NOMBRE des compressions.	0 jour.	7 jours.	14 jours.
0	49.79	48.95	49.47
1	59.16	63.91	64.66
3	69.25	74.98	77.38
6	73.31	80.68	80.31

Ainsi l'intensité de la réaction se maintient sensiblement la même pour le mélange non comprimé, tandis que pour le mélange comprimé, elle tend vers une limite, marquée par 80 % environ, quel que soit le nombre des compressions ou la durée du contact. Ce

résultat complète et corrobore l'observation faite dans mon précédent travail, à savoir : que la réaction du sulfate de baryum et du carbonate de sodium tend aussi vers une limite dans les mêmes circonstances.

On peut donc considérer comme établi, me paraît-il, qu'un état d'équilibre chimique se produit dans les réactions des corps solides entre eux comme dans les réactions des corps liquides. Les différences de propriétés de la matière, dans ses divers états d'agrégation, ne sont donc pas si profondes qu'on peut être porté à le croire d'abord. De l'état solide à l'état gazeux, il y aurait une évolution des caractères spécifiques de la matière, au point que ces états correspondraient plutôt à une idée subjective qu'à une réalité dans la nature.

On verra aussi, dans les faits mentionnés, une preuve de plus à l'appui de la diffusion sèche de la matière.

5^e Action de la pression et de la température. — J'ai chauffé pendant six heures, à la température de 160°, des fragments des cylindres donnant les résultats réunis dans la dernière colonne du tableau précédent.

Le cylindre comprimé une fois seulement n'a plus donné, à mon grand étonnement, je dois le dire, que 34.66 % de sulfate de baryum, et le cylindre comprimé six fois, 46.58 %.

Si l'on tient compte du fait qu'en dehors de toute compression, et même d'un mélange préalable à sec, on obtient déjà au delà de 40 % de sulfate de baryum, on est porté à conclure que la chaleur a détruit l'action de la pression. J'ai observé un fait semblable dans mon précédent travail. Le sens dans lequel marche la réaction paraît donc dépendre de la température. Il est bien connu d'ailleurs que si l'on fond un mélange de sulfate de baryum et de carbonate de sodium, en parties moléculairement égales, les deux tiers du sulfate passent à l'état de carbonate.

Quoi qu'il en soit, on ne peut considérer ce dernier point comme suffisamment élucidé. Je me propose d'y revenir prochainement.

Sur un cas de décomposition chimique produite par la pression.

En collaboration avec J.-H. van 't Hoff.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 8^e sér., t. XIII, p. 40^e, n° 4, 1887.)

L'un de nous a observé, à l'occasion de ses études sur la dynamique chimique (*), que la formation de l'acétate cuprico-calcique est accompagnée d'une augmentation sensible de volume; en d'autres termes, le volume de $(C_2H_5O^2)^4 Ca Cu, 8H_2O$ est plus grand que le volume de $[(C_2H_5O^2)^2 Ca, H_2O + (C_2H_5O^2)^2 Cu, H_2O + 6H_2O]$.

En outre, la transformation du mélange d'acétate de calcium, d'acétate de cuivre et d'eau, à l'état d'acétate cuprico-calcique, reconnaît un point de transition dans la température, c'est-à-dire que le sel double n'existe, sous la pression atmosphérique, qu'au-dessous de 75° environ, tandis qu'au delà les deux acétates se séparent avec mise en liberté des trois quarts de l'eau de cristallisation. Cette circonstance permet de s'assurer de l'acte de la décomposition avec grande facilité, car la quantité d'eau qui devient libre suffit, quand la décomposition est complète, pour former, avec les deux acétates séparés, une pâte fluide.

D'autre part, des expériences, déjà assez nombreuses, ont montré (**) que des corps, sans action chimique sensible à froid et dans les conditions ordinaires de pression, se combinent plus ou

(*) J.-H. VAN 'T HOFF, *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. XIX, p. 2142, 1886.

(**) W. SPRING, *Bulletins de l'Académie royale de Belgique* (2), 1880-1886; *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. XV, p. 595, et *Société chimique de Paris*, 1883-1886.

moins complètement quand on soumet leur mélange à une pression suffisante pour déterminer une condensation notable de la matière.

Jusqu'ici ces expériences n'avaient été entreprises qu'à l'aide de corps fournissant, par leur combinaison, un composé dont le volume était plus petit que le volume de l'ensemble de ses constituants.

Cela étant, il était intéressant de vérifier si, par l'action de la pression, l'acétate cuprico-calcique ne subirait pas une décomposition à une température inférieure au point de transition. Dans l'affirmative, il y aurait lieu de rapprocher ce phénomène de celui qui a été observé par Mousson quand il est parvenu à liquéfier de la glace maintenue à 0°, par la seule action de la pression. Dans ce cas, les molécules de la matière se sont aussi groupées de manière à prendre l'état d'agrégation adéquate au volume qu'on les forçait d'occuper.

Voici le résultat de nos expériences :

1^o L'acétate cuprico-calcique, finement pulvérisé, fut soumis à une pression de 6,000 atmosphères environ, à la température de 16°, pendant quelques instants. Dans ces conditions, nous avons observé seulement la prise de la poudre en une masse cristalline, d'une texture rappelant celle du marbre, sans qu'une décomposition eût été évidente. Cependant la facilité avec laquelle les grains du sel en poudre se soudaient, donnait à penser que peut-être la décomposition avait eu lieu seulement à la surface, et que le sel double se formait aussitôt que la pression venait à cesser. Au surplus, dans les phénomènes du regel de la glace, on observe un fait semblable.

Il est clair qu'en augmentant la pression, ou bien en opérant à une température plus élevée que 16°, mais restant cependant au-dessous du point de transition, on pouvait s'attendre à plus d'évidence dans le phénomène. L'augmentation de la pression étant incommodé par suite de la dégradation qu'elle fait subir à l'appareil de compression, nous avons élevé la température.

2^o Nous avons fait usage du compresseur à vis décrit dans le *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, tome XLIX, page 544, qui permet d'exercer une compression à des températures plus ou moins élevées.

Or, à 40° le résultat est déjà manifeste, sous une pression inférieure à 6,000 atmosphères : le sel s'est liquéfié lentement au plus des trois quarts de sa masse et il a flué dans les fentes du compresseur. Après ouverture de l'appareil, la masse s'est de nouveau solidifi-

fiée, mais elle avait un caractère particulièrement intéressant. Toute la partie du compresseur qui avait été au contact du sel était couverte d'une couche de cuivre. Ceci prouve à l'évidence, pensons-nous, que le sel s'était liquéfié, d'autant plus que dans l'expérience n° 1 rien de semblable n'a été observé.

Des parcelles de cuivre se trouvaient jusque dans la masse du sel; nous avons pu détacher même une pellicule de cuivre de l'épaisseur d'une feuille de papier. En outre, le sel qui s'était solidifié de nouveau après cessation de la pression n'avait plus la belle teinte bleue qui le caractérise; il était devenu en grande partie vert avec de rares points blanchâtres, témoignage de la mise en liberté de l'acétate de cuivre et de l'acétate de calcium.

Si l'on se rappelle que même une pression de 6,000 atmosphères exercée dans les conditions de ces expériences ne produit, par elle-même, qu'une élévation de température d'une fraction de degré, on reconnaîtra immédiatement que la cause de la décomposition observée ne peut être imputée qu'à la diminution forcée du volume du sel.

Nous avons chauffé, pour une nouvelle expérience, le compresseur à 50°, température encore inférieure de 25° au point de transition. Cette fois, nous n'avons plus senti d'arrêt dans la descente du piston dans l'appareil, toute la matière a flué entre le piston et le cylindre. On peut dire que l'effet eût été le même si l'on avait comprimé une pâte un peu fluide.

3^e L'expérience ayant montré que la décomposition de l'acétate cuprico-calcique ne se produit que lentement, en dehors de l'action de la pression, à une température qui ne dépasse pas beaucoup le point de transition, on pouvait se demander si le résultat incertain obtenu à 16° (mentionné sous le n° 1) avait vraiment sa raison d'être dans l'insuffisance de la pression, ou si le phénomène n'a pas échappé à l'observation parce que, s'accomplissant à cette température avec une grande lenteur, la compression n'a pas duré assez longtemps.

Pour répondre à cette question, nous avons repris l'expérience n° 1 à l'aide du compresseur à levier. Il est clair que si le sel refuse absolument de se décomposer, le piston, en s'appuyant sur une masse solide et fixe, ne pourra descendre dans le cylindre, tandis que dans le cas contraire, on devra observer une chute plus ou moins rapide suivant les progrès de l'acte chimique. L'extrémité du levier

de l'appareil parcourant un chemin 42,5 fois plus grand que le cylindre, on pouvait s'attendre à ce que les conditions pour une observation certaine fussent réalisées. En effet, l'extrémité du levier ne demeure pas à la même hauteur quand la pression est donnée; elle tombe avec une vitesse de 5 millimètres environ en quatre heures, soit 1^{mm}25 en une heure. Comme la hauteur du sel dans le cylindre du compresseur était de 41 millimètres environ, il est facile de calculer qu'après cent dix heures la décomposition eût été complète. Malgré l'intérêt qu'il y avait à vérifier l'exactitude de cette conclusion, nous n'avons pas poussé nos observations pendant un temps aussi long, parce que, sous ces fortes pressions, le piston de l'appareil finit, avec le temps, par se caler sous l'influence de la matière qui passe entre lui et le cylindre. Nous ne pouvons donc donner le nombre de 110 heures, mentionné plus haut, que comme une valeur approximative.

Nous avons tenu à faire cependant une expérience de contrôle à l'aide d'un sel simple, cristallisant sans eau, et pour lequel une décomposition n'était pas probable. Du sulfate de potassium a été comprimé dans les mêmes conditions et, cette fois, l'extrémité du levier n'est plus descendue d'une manière sensible.

En résumé, ces expériences prouvent que l'acétate cuprico-calcique se décompose sous l'action de la pression d'autant plus rapidement que la pression et la température sont plus élevées. La vitesse de la réaction peut, par conséquent, être représentée par une expression de la forme

$$V = K \cdot P \times T.$$

La phénomène chimique n'étant pas indépendant du temps, on voit qu'il n'est pas absolument exact de dire que les molécules d'un corps prennent l'arrangement correspondant au volume qu'elles peuvent occuper aussitôt que ce dernier est réalisé; mais on peut comprimer un corps sans changer son état si la durée de la compression n'est pas très grande. Cette remarque nous paraît avoir une grande importance; elle explique un certain nombre de résultats négatifs encore inédits, obtenus par l'un de nous, par exemple la non-transformation du sulfure noir de mercure en sulfure rouge, même par une pression de 10,000 atmosphères.

L'examen de cette partie de la question sera complété plus tard.

Simple observation au sujet d'un travail de M. W. Hallock^(*) intitulé "The Flow of Solids, etc. ,,"

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 3^e sér., t. XIV, p. 595, n° 11, 1887.*)

J'ai démontré, on se le rappelle, par de nombreuses expériences, que les corps solides jouissaient, à des degrés divers, de la faculté de se souder, à froid, sous l'action d'une pression suffisamment énergique. En comprimant des corps de nature chimique différente, j'ai pu obtenir, à basse température, nombre de combinaisons qui ne se produisent, généralement, qu'à l'aide d'une température plus ou moins élevée.

Ces recherches avaient été entreprises en vue de vérifier s'il est possible de retrouver, dans les corps à l'état solide, la trace des propriétés qui caractérisent surtout l'état liquide. J'ai été amené aussi, à la suite de mes expériences, à formuler en principe, dès 1880, que *la matière prend, sous pression, un état en relation avec le volume qu'elle est obligée d'occuper*; mais cette condensation n'est permanente que si la matière admet des états allotropiques différents. Depuis, des expériences nouvelles^(**), en partie encore inédites, m'ont fait reconnaître l'importance du rôle que joue un certain degré de température dans ces phénomènes; de telle sorte que, pour l'état solide comme pour l'état liquide, on observerait une température critique, au-des-

(*) Voir *The American Journal of Science*, t. XXXIV, n° 202, octobre 1887, p. 277.

(**) *Zeitschrift f. phys. Chemie*, I, p. 227, et *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e série, t. XIII, avril 1887.

sus ou au-dessous de laquelle les changements par simple pression ne seraient plus possibles.

La conséquence de tout ceci est, par exemple, que les corps *liquides* doivent passer, sous pression, à l'état solide, en tenant compte de la température critique, bien entendu, si leur volume spécifique est plus petit à l'état solide qu'à l'état liquide, et réciproquement.

Cette réciprocité a été démontrée d'abord par Mouzon, puis, récemment, par moi-même en collaboration avec mon ami J.-H. van 't Hoff.

Je me proposais de vérifier aussi la proposition première, mais j'ai été devancé, à ma grande satisfaction, par M. Aniagat (*), qui vient de produire la solidification de plusieurs liquides par l'action de la pression.

Voilà une vérification des résultats généraux de mes expériences qui m'a fait le plus grand plaisir; sa haute valeur n'échappera à personne.

Ceci posé, j'arrive à l'article de M. Hallock.

L'auteur n'attribue l'absurde pensée que les corps solides se liquéfieraient tous sous l'action de la pression. Il s'imagine même que j'ai tiré cette conclusion de mes expériences! Pour appuyer son dire, il altère des passages de mes travaux, en remplaçant partout le mot « soudure » dont je me suis servi, par le mot « fusion », ou même en dénaturant complètement le texte. Qu'on en juge :

M. Hallock me fait dire, par exemple (p. 281), « sulphur prismatic — 5,000 atm. fusion to the octahedral form. »

Il ajoute de son cru : « and so on through a long and varied list. » Or, j'ai dit, page 551 de mon mémoire de 1880 : « Du soufre prismatique transparent, fraîchement préparé, a été soumis à une pression de 5,000 atmosphères à la température de 45°; il s'est *moulé* en un bloc opaque beaucoup plus dur que ceux qu'on obtient par fusion!... » — Tout commentaire est superflu.

Après avoir ainsi préparé le terrain, il fait l'exposé d'expériences nouvelles qui lui ont démontré, naturellement, que les corps solides ne fondaient pas sous pression!

(*) *Comptes rendus*, t. CV, p. 165, 1887.

Enfin, il achève de démontrer mon absurdité en m'opposant les expériences d'Amagat, qui démontrent, ainsi que je viens de le rappeler, la solidification de certains liquides par la pression, ce qui exclut le contraire.

Il est bien clair qu'il n'y a pas lieu de discuter avec M. Hallock, puisque son travail, qui s'appuie sur une chimère, est, pour moi, nul et non avenu.

Mais je crois qu'il ne m'est pas permis de laisser passer son œuvre sans protestation, car il est de l'intérêt scientifique général de rappeler que si, à la vérité, les erreurs ne peuvent pas toujours être évitées, il n'en est pas de même de l'inattention.

Je dois ajouter cependant, à la décharge de M. Hallock, que son travail a été entrepris et dirigé par M. J.-W. Powell, de Washington. J'engage M. Hallock à choisir mieux, à l'avenir, ses conseillers.

Sur la réaction chimique des corps à l'état solide.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XVI, p. 43, n° 7, 1888.)

Je me suis assuré, il y a déjà quelques années (*), par un nombre d'expériences assez grand, que les corps solides jouissent de la faculté de se combiner quand ils se trouvent au contact intime sous l'influence d'une pression suffisante.

Cependant toutes les combinaisons chimiques ne se font pas également bien dans ces conditions. Les corps qui fournissent une combinaison dont le volume est plus petit que la somme des volumes des composants, réagissent avec une facilité plus grande. Par exemple, en comprimant du cuivre et du soufre, il se produit aisément du sulfure cuivreux (Cu^2S); dans ce cas, la condensation de la matière est telle que 158 volumes formés de $\text{Cu}^2 + \text{S}$ deviennent 400 volumes de Cu^2S .

En poursuivant ces recherches, j'ai été conduit à observer un fait curieux, qui tend à prouver que la matière solide jouit véritablement de la propriété de diffuser, comme les gaz et les liquides, mais avec une vitesse incomparablement moindre. Si l'on comprime, en effet, du sulfate de baryum et du carbonate de sodium, ou, inversement, du carbonate de baryum et du sulfate de sodium (**), la réaction commencée sous pression se continue lentement en dehors du compresseur et plus rapidement à chaud qu'à froid.

(*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique* (2), t. XLIX, 1880.

(**) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLIV, p. 466, et t. XLVI, p. 299.

La pression n'intervient apparemment, dans ce phénomène, que pour réaliser le contact intime. Après, il se produit comme une *interpénétration* de la matière dont la vitesse paraît dépendre au plus haut degré de la température.

Dans un autre travail (*), j'ai montré, par l'étude des phénomènes thermiques des alliages de plomb et d'étain, que ces corps se décomposent lentement, au-dessous de leur point de fusion, de manière à devenir de simples mélanges mécaniques de leurs constituants, et inversement, qu'ils se forment, à l'état solide, à partir d'une température de 450° environ, aux dépens du mélange de leurs éléments. Le fait se vérifie parce que, pendant leur refroidissement, ces alliages abandonnent, depuis leur point de fusion jusqu'à 150° environ, une quantité de chaleur plus grande que ne le prévoit le calcul basé sur la chaleur spécifique du plomb et de l'étain. Il se produit donc, dans la masse solide de ces métaux au contact, un véritable travail moléculaire; il y a comme une diffusion réciproque des métaux l'un dans l'autre.

Je me suis proposé de vérifier, par des expériences nouvelles, les conclusions que je viens de rappeler, à cause de leur importance pour la théorie de la matière. Je signalerai aujourd'hui quelques faits nouveaux, et je demanderai la permission de prendre date ensuite pour d'autres expériences dont l'exécution nécessitera un temps assez long, peut-être quelques années.

1^o J'ai mélangé de la limaille de cuivre avec du chlorure mercurique en poudre absolument desséché par la sublimation, et j'ai abandonné ce mélange dans un tube fermé en ayant soin de l'agiter de temps en temps, pour renouveler et multiplier les surfaces de contact.

La réaction des deux corps n'a pas tardé à se manifester; mais elle a progressé avec une très grande lenteur. Aujourd'hui, c'est-à-dire après un intervalle de quatre années, la réaction paraît terminée; elle a abouti à la formation de chlorure cuivreux et de chlorure mercureux. La moitié du chlore contenu dans le chlorure mercurique a donc diffusé lentement dans le cuivre. On remarquera

(*) Sur la chaleur des alliages de plomb et d'étain. (*Bulletins de l'Académie royale de Belgique* [3], t. XI, 1886.)

que cette réaction diffère, quant aux produits, de celle du cuivre sur une *solution* de chlorure mercurique qui donne, au moins au début, du chlorure cuivreux et du mercure à l'état libre.

2^e J'ai mélangé de l'azotate de potassium en poudre, desséché au préalable par fusion, avec de l'acétate de sodium en poudre, privé également autant que possible de son eau de cristallisation par une fusion ignée. Le mélange a été abandonné sous un exsiccateur.

Comme les deux sels employés (KNO_3 et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$) ne sont absolument pas déliquescents, tandis que le produit de leur double décomposition l'est à un haut degré, il est très commode de s'assurer, au moins qualitativement, si la réaction a eu lieu ou non. Il suffit de porter le mélange à l'air : s'il devient humide d'une façon évidente, c'est qu'il y a réaction.

En fait, c'est bien là ce que j'ai pu constater. Après quatre mois de séjour seulement sous un exsiccateur, la combinaison est déjà assez avancée pour donner une masse dont la déliquescence ne laisse aucun doute.

J'ai tenu à m'assurer alors de l'influence de la température sur la vitesse de la réaction. A cet effet, j'ai chauffé le mélange fraîchement préparé, au bain-marie, dans un tube en verre fermé, c'est-à-dire complètement à l'abri de l'air humide. Mon étonnement a été grand, je dois l'avouer, en trouvant toute la poudre fondue en une masse blanche, au bout de trois heures de chauffage environ. Si l'on se rappelle que l'acétate de sodium ne fond qu'à 319° et l'azotate de potassium à une température plus élevée encore, on ne pourra douter de la combinaison des deux corps. Il reste seulement à savoir s'il s'est produit véritablement une double décomposition dans le sens indiqué plus haut, ou bien une addition moléculaire, à point de fusion situé assez bas, combinaison de la nature des alliages. Ce qui me porte à admettre comme plus probable la première hypothèse, c'est que cette masse fondue et refroidie a manifesté, à l'air libre, une déliquescence qui ne le cérait guère à celle de l'acétate de potassium.

Ces expériences préliminaires manquent, à la vérité, de précision ; cependant, il me paraît qu'elles démontrent déjà assez la réaction des corps solides entre eux, dans des conditions ordinaires, pour engager à poursuivre des recherches en ce sens.

Je me propose de maintenir dans un état d'agitation continu des mélanges variés de corps en poudre, parfaitement secs, et de m'assurer des progrès de la réaction chimique après des intervalles de temps de plus en plus longs. Comme il n'est pas possible de prévoir la durée d'un travail de cette espèce, je demande la permission de prendre date au moyen des lignes précédentes.

Notice sur l'éclat métallique.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XVI, p. 53, n° 7, 1888.)

Les métaux jouissent d'un éclat particulier, indéfinissable, mais d'une nature si caractéristique, pour le plus grand nombre de personnes, que l'on en a fait le *prédictat* nécessaire du concept *métal*. Ce n'est pas à dire, cependant, que tout ce qui brille d'un éclat métallique soit un métal, encore moins qu'un corps de ce genre ne puisse prendre une forme ou se présenter sous un état où l'on ne retrouve rien de la définition ordinaire. En réalité, l'on est devant une proposition trop large et dont la réciproque n'est pas toujours vraie. D'ailleurs, l'idée de métal n'a rien d'absolu en elle-même.

Mais puisque l'éclat métallique, malgré son évidence, n'est pas une propriété fondamentale de la matière, on peut se demander à quelles circonstances physiques on doit le rattacher.

Dove (*) a fait, le premier, une tentative de ce genre, si je ne me trompe. Il avait regardé, dans un stéréoscope, les deux images d'une pyramide, après avoir coloré l'une en bleu et l'autre en jaune, croyant obtenir de la sorte une image en relief de couleur verte. A son grand étonnement, le mélange des couleurs donna une surface *miroitrante* comme un métal poli. Ayant répété l'expérience en superposant, toujours à l'aide du stéréoscope, une image noire et une image blanche, il vit apparaître l'éclat gris métallique du plomb ou de l'étain. Dove conclut de ces expériences que l'éclat métallique, ou

(*) *Poggendorff's Annalen*, LXXXIII, 169.

plutôt le *brillant*, est toujours dû à la réflexion de la lumière sur deux surfaces placées l'une derrière l'autre. Car l'accommodation de l'œil étant différente pour chaque couleur, il ne peut se produire, dans le stéréoscope, une superposition complète de deux images différemment colorées : l'une des images sera toujours en retrait sur l'autre. Dans le cas d'un métal il se produirait aussi deux réflexions de la lumière : l'une sur la surface véritable et l'autre en dessous de cette surface.

Cette explication attribue une transparence sensible aux métaux, je dirai même une transparence assez grande, puisque les réflexions de la lumière devraient avoir lieu sur des surfaces dont l'éloignement moyen serait de l'ordre des différences d'accommodation de l'œil pour des couleurs déterminées. C'est là une difficulté, me paraît-il.

En outre, l'explication de Dove ne s'applique pas bien au brillant des substances véritablement transparentes. Elle a cependant été généralement admise, et même Brewster (*) la développe encore, en disant que l'éclat métallique est un phénomène subjectif produit par l'effort fait par notre œil pour s'accommoder à des couleurs différentes. On ne trouve, par la suite, qu'une seule interprétation différente de la précédente ; elle est due à Brücke (**). Pour lui, la couleur de la lumière réfléchie sur la surface d'un corps non doué d'éclat métallique serait indépendante de la *couleur locale*, c'est-à-dire de la couleur propre au corps réfléchissant, tandis que pour les métaux, la couleur de la lumière réfléchie est celle que nous attribuons aux métaux, la lumière incidente étant blanche. Brücke mentionne encore, comme condition de l'éclat métallique, l'intensité de la réflexion de la lumière, intensité subordonnée à l'opacité des métaux ; il rappelle d'ailleurs que la réflexion totale de la lumière produit une imitation complète de l'éclat métallique.

La théorie de Brücke est presque l'opposé de celle de Dove : elle attribue à l'opacité ce que l'autre cherche dans une certaine transparence des métaux.

J'ai fait une observation qui est peut-être de nature à contribuer

(*) *Fortschritte der Physik*, t. VIII, 1852, p. 334.

(**) *Idem*, t. XVII, 1861, p. 313.

à la solution de la question ; elle enlève à l'*éclat métallique* ce qu'il peut encore avoir de spécifique et, de cette manière, elle accorde les théories de Dove et de Brücke.

Dans les recherches que j'ai entreprises, depuis près de dix années, pour savoir si les propriétés caractérisant la matière à l'état liquide ou gazeux se retrouvent, plus ou moins atténuées, dans l'état solide, j'ai eu l'occasion de comprimer, sous des pressions très fortes, un nombre considérable de corps.

La compression se faisait chaque fois (*), comme on le sait probablement, dans un cylindre en acier dont les parois intérieures étaient polies. Les poudres soumises à la compression étaient toujours extrêmement fines ; toutes les fois que la chose était possible, je les préparais par précipitation chimique. C'était notamment le cas pour les sulfures, les oxydes, les carbonates et, en général, les sels et les corps insolubles dans l'eau.

Un certain nombre de corps ont donné des cylindres à *éclat métallique* plus ou moins complet, alors même que la poudre employée n'était pas celle d'un métal ; les autres, au contraire, ont produit des cylindres dont la surface avait un *éclat vitreux*, plus ou moins parfait selon le degré d'agglutination provoqué par la pression. Par exemple, le sulfure de bismuth, le sulfure de cuivre, le peroxyde de manganèse, etc., prenaient l'éclat métallique, tandis que le sulfure de zinc, l'oxyde de mercure, le carbonate de cuivre, etc., paraissaient comme vernis à la surface.

En examinant au microscope la poudre fine des corps de l'une et de l'autre catégorie, sous un éclairage ascendant, il a été facile de reconnaître à quelle circonstance physique on devait rapporter ces phénomènes. Sans aucune exception, les corps prenant l'éclat métallique ont une poudre opaque ou du moins paraissant telle dans les conditions où ils ont été examinés, et les autres sont plus ou moins transparents quand ils sont en poudre fine.

Il résulte de là que l'éclat métallique se produit chaque fois qu'une surface *lisse* est formée au moyen d'un corps suffisamment opaque. Plus l'opacité de la matière est complète et plus l'uni de la surface est parfait, plus aussi l'éclat métallique est prononcé. Mais, de même

(*) Voir *Bulletins de l'Académie royale de Belgique* (2), t. XLIX, 1880.

qu'il n'existe probablement pas de corps absolument transparent, il n'y a pas non plus de corps absolument opaque; tout dépend de l'épaisseur plus ou moins grande sous laquelle on considère la matière. Entre l'éclat vitreux et l'éclat métallique parfait, il y a donc tous les degrés que l'on peut observer entre la transparence et l'opacité.

D'après cela, l'*éclat métallique* ne dépend en aucune façon de la nature chimique spécifique de la matière, mais bien de son état physique. Un métal qui admettrait un état allotropique, sous lequel il serait suffisamment transparent, se présenterait avec un éclat vitreux.

On voit comment cette remarque peut concilier les théories de Dove et de Brücke. Le *brillant* métallique se produirait à la vérité parce que la lumière jouerait entre deux surfaces réfléchissantes (théorie de Dove), mais à la condition que ces deux surfaces soient près de se confondre, de manière à donner une réflexion aussi complète que possible (théorie de Brücke).

En résumé, on peut dresser le tableau synoptique suivant, qui embrasse les résultats acquis jusqu'aujourd'hui sur la question de l'éclat des corps :

Les corps sont	{	transparents . . .	{	discontinus . . .	(poudres) éclat terne, couleur blanche ou autre.
				continus . . .	éclat vitreux (couleurs variées).
opaques . . .	{	discontinus . . .	{	poudres: ternes.	
				en masse (non lisse); ternes.	
		continus . . .		éclat métallique.	

Pourquoi les rails en service se rouillent moins vite que les rails au repos.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XVI, p. 47, n° 7, 1888.)

De longue date déjà, l'on a observé que les rails en service se couvrent moins facilement de rouille, toutes autres conditions restant égales d'ailleurs, que les rails ne servant pas à la circulation des trains; peu importe qu'il s'agisse alors de rails *en magasin* ou de rails *en position*.

Une explication satisfaisante de ce fait curieux — et avantageux — n'a pas encore été donnée, à notre connaissance du moins. On a fait valoir le mouvement de trépidation imprimé au métal par le passage des trains comme facteur de protection contre la rouille, mais sans préciser son mode d'action et même sans s'être assuré, au préalable, si des vibrations élastiques ou moléculaires étaient de nature à contrarier l'action chimique d'un air humide et faiblement acide. Parfois on a cru pouvoir invoquer une action électrique qui devrait son origine au mouvement des véhicules. Ici, comme tantôt, l'explication est vicieuse parce qu'elle s'appuie sur une hypothèse qui n'est rien moins que démontrée, et à laquelle on n'eût sans doute pas songé sans la nécessité de trouver une raison au phénomène de la conservation des rails. Enfin, soit dit encore à titre de renseignement, certains ingénieurs regardent les rails en service comme *graissés*, en quelque sorte, par l'huile et le cambouis qui se détachent des roues des voitures.

Il est inutile d'insister, pensons-nous, sur ces explications; le vague qui les caractérise suffit pour leur enlever toute valeur sérieuse.

Nous nous permettrons, dans cette note, d'appeler l'attention sur une circonstance bien simple, qui, pour avoir passé inaperçue, n'en est pas moins de nature à résoudre la question d'une manière satisfaisante, tant au point de vue chimique qu'au point de vue physique.

Lorsque la surface supérieure du rail, plus ou moins *décapée* à la suite du frottement de roulement des roues, est mouillée par la pluie, ou seulement exposée à l'air humide, elle se rouille comme le fait le fer dans les conditions ordinaires. Cette rouillure progresserait indéfiniment si un train ne passait bientôt sur le rail. Alors, sous l'action simultanée de la pression et du frottement des roues, la rouille, fraîchement formée, *se combine* avec le fer qu'elle couvre *pour donner de l'oxyde magnétique*, et celui-ci, par suite de la polarité électrique qu'il donne au fer, rend le métal *passif*, comme on le sait, et protège le rail contre l'action corrosive ultérieure.

Tel serait, en résumé, le procédé; mais, pour être compris, ce procédé demande sans doute un développement et, pour être admis, il réclame, en outre, une démonstration. Nous allons nous acquitter de ce double soin.

On le sait, la corrosion ou la dissolution des métaux tels que le zinc, le fer, etc., dans les acides faibles ou même dans les acides forts suffisamment étendus d'eau, n'est pas un acte provoqué immédiatement par l'affinité du métal pour les éléments de l'acide, mais bien le résultat d'une action électrolytique du liquide acide. L'électricité dynamique nécessaire à cette électrolyse est produite au contact du métal et des parties hétérogènes qu'il renferme toujours, quand il a été préparé par les procédés métallurgiques ordinaires. Par exemple, le zinc chimiquement pur est absolument sans action sur l'acide sulfurique étendu, tandis que le zinc contenant du plomb (zinc du commerce) se dissout avec grande facilité. C'est que le zinc prend, au contact du plomb, une polarité positive, de manière qu'il s'établit un courant allant, dans le liquide acide, du zinc au plomb. Ce courant fait l'électrolyse de l'acide : l'hydrogène se dégage *sur le plomb* et l'oxygène se combine au zinc pour former l'oxyde basique ZnO qui sature l'acide (*)

(*) Au contraire, le zinc, au contact d'un métal *plus positif*, le magnésium, par exemple, se trouve protégé contre l'action dissolvante de l'acide.

De même, le fer ne se dissout dans un acide étendu que s'il peut prendre une polarité *positive* suffisante. On sait qu'au contact du zinc le fer est négatif et se trouve protégé alors contre l'action des acides; c'est pour ce motif que le fer dit *galvanisé* (couvert de zinc) se conserve assez bien dans l'humidité.

Mais la présence d'un *métal* étranger n'est pas indispensable pour polariser électriquement le fer. La rouille rend le fer *positif*; aussi, une tache de rouille est-elle funeste par la prédisposition spéciale qu'elle donne au fer à se rouiller davantage. Au contraire, l'acide ferroso-ferrique communique au fer une polarité négative et le protège contre l'action des acides faibles. Le fait est bien connu et appliqué tous les jours lorsque l'on oxyde au feu les instruments, les armes, etc., qu'on veut défendre contre la rouille.

D'ailleurs, la solubilité plus ou moins facile des métaux dans les acides étendus selon leur polarité, peut se démontrer par une expérience décisive. En effet, ayant fixé à chaque pôle d'une pile Leclanché de trois éléments un fil de cuivre *nu*, c'est-à-dire non entouré de soie ou de coton, mais isolé sur des supports, j'ai abandonné le système dans le laboratoire, où l'atmosphère est toujours plus ou moins humide et acide, de manière que les fils ne fussent pas au contact. De cette façon, je réalisais, sans courant, une polarité différente, perpétuelle dans les deux fils. Eh bien, au bout d'environ deux années, le fil positif se trouvait rongé en certaines places au point de ne plus présenter de solidité, tandis que l'autre fil s'était conservé incomparablement mieux. Un électricien de Liège, placeur de sonneries électriques, m'a d'ailleurs communiqué, à la suite de cette expérience, qu'il avait toujours observé une durée moins longue pour les fils positifs que pour les fils négatifs.

En résumé, la dissolution d'un métal dans un acide n'est pas une conséquence immédiate de sa nature chimique, mais plutôt le résultat d'une polarité déterminée qui lui est communiquée par le contact de certaines matières étrangères. Le cuivre, par exemple, absolument insoluble dans l'acide sulfurique étendu dans les conditions ordinaires, fournit facilement du sulfate de cuivre s'il devient l'*anode* d'un circuit galvanique.

Il nous reste encore à prouver qu'il se forme véritablement de l'oxyde de fer magnétique par la compression de la rouille avec le fer.

A cet effet, nous avons soumis, dans une première expérience, à une pression de 1000 à 1200 atmosphères (*) de l'hydrate ferrique bien sec dans lequel se trouvaient intercalées des lames de fer bien décapées à l'aide d'une lime fine. Il est clair que si l'hydrate ferrique réagit avec le fer dans ces conditions, les lames doivent se trouver entamées; en outre, la couleur brun clair de l'hydrate doit se changer dans la couleur noire de l'oxyde magnétique.

Le résultat a d'abord été nul, ou peu s'en faut : l'oxyde de fer s'était aggloméré, mais il n'adhérait presque pas au fer dont la surface n'était pas sensiblement altérée.

Nous avons employé ensuite de l'hydrate ferrique rendu humide par l'addition de trois gouttes d'eau à un centimètre cube de poudre sèche. Cette fois le résultat a été évident. L'hydrate de fer adhérait fortement au métal; il était devenu noir sur une épaisseur de près d'un demi-millimètre et les lames de fer étaient corrodées d'une manière visible.

En laissant agir la pression pendant un temps plus long, l'effet a été plus marqué encore.

L'analyse quantitative de la matière détachée des lames de fer a démontré, à son tour, la présence de l'oxyde magnétique.

Soit dit en passant, cette expérience doit être regardée comme venant à l'appui des recherches que nous avons entreprises, depuis quelques années déjà, sur la combinaison et sur la diffusion des corps à l'état solide (**).

On reconnaîtra que les conditions de cette seconde expérience réalisent bien ce qui doit se passer sur les voies ferrées. La rouille formée sur un rail après la pluie, ou dans l'air humide, a rarement le temps de se dessécher avant le passage du train qui déterminera sa transformation en oxyde magnétique. Il est donc permis de conclure de l'expérience de laboratoire au phénomène produit en grand.

(*) Cette pression ne dépasse pas de beaucoup celle qu'exercerait, sur les rails, chacune des six roues d'une locomotive pesant 50,000 kilogrammes.

(**) On trouvera l'explication du rôle de l'eau dans ce phénomène dans une note que nous avons lue à la Société géologique (séance du 17 juin 1888), intitulée : *Sur les phénomènes qui accompagnent la compression de la poussière humide des corps solides.*

D'ailleurs, nous avons tenu à nous assurer directement si les rails en service sont chargés d'oxyde magnétique. Pour cela, nous avons détaché, à l'aide d'une petite brosse de cuivre, les *pellicules* qui couvrent le rail à l'endroit du bourrelet où s'appuient les roues des voitures et nous les avons analysées. Nous les avons trouvées formées d'*oxyde* magnétique mélangé de quantités variables d'*oxyde ferrique* et d'une faible quantité de fer à l'état libre. Du moins nous avons conclu à la présence de ce dernier, parce qu'il se produit, pendant quelques instants, un faible dégagement d'*hydrogène* au contact de l'*acide chlorhydrique*.

L'ensemble des faits précédents nous permet de conclure, pensons-nous, que la conservation des rails en service n'est pas le résultat du mouvement vibratoire ou d'une action électrique due directement à la circulation des trains, mais bien qu'elle peut avoir pour cause la formation de l'*oxyde magnétique* engendré par la compression de la rouille sur le métal. En un mot, les rails sont protégés contre la corrosion de l'*air humide* de la même façon que le fer oxydé au feu.

Sur l'apparition dans l'état solide de certaines propriétés caractéristiques de l'état liquide ou gazeux des métaux.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 3^e sér., t. XXVIII, pp. 23 à 46, n° 7, 1894.)

INTRODUCTION.

J'ai entrepris de vérifier, il y a déjà longtemps, si certaines propriétés caractéristiques de l'état liquide ou gazeux de la matière se retrouvent dans l'état solide à un degré plus ou moins atténué. Mes premières expériences remontent à l'année 1878 (*). Elles ont établi que la cohésion peut s'exercer entre des fragments d'un même corps solide, comme elle s'exerce entre des gouttes d'un liquide, dès que ceux-ci se trouvent réellement en contact. Cette condition étant réalisée, des particules d'un corps solide se soudent pour ne plus former qu'un bloc, de même que les gouttes de liquide se confondent en une masse sitôt qu'elles se touchent.

Des recherches ultérieures, assez nombreuses (**), ont montré que

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique* (2), t. XLV, p. 746, 1878.

(**) Voir surtout :

- a) Recherches sur la propriété que possèdent les corps de se souder sous l'action de la pression. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* [2], t. XLIX, p. 323, 1880.)
- b) Formation de quelques arséniures métalliques par l'action de la pression. (*Id.* [3], t. V, p. 229, 1883.)
- c) Formation de sulfures métalliques sous l'action de la pression. Considérations

la propriété de se souder sous pression n'est pas également développée chez tous les corps. Elle est d'autant plus complète, à égalité de pression, que la matière est plus déformable par l'action des forces mécaniques, ou, en d'autres termes, que son *frottement intérieur* est plus petit.

La mise en contact de deux particules solides, par simple application sous pression, ne suffit pas toujours pour obtenir qu'elles se soudent; mais le résultat est parfait si l'action de la pression s'accompagne d'une sorte de *pétrissage* provenant de l'insuffisance de résistance intérieure des grains de matière solide. Ce fait me paraît avoir une importance capitale, non seulement parce qu'il met bien en évidence un côté commun à l'état solide et à l'état liquide, mais encore parce qu'il éclaire le mécanisme du *brasage à froid* de la matière. Je développerai ce point dans un article à venir; néanmoins, il me sera permis de remarquer, à présent, que si l'on déforme une pièce de métal par *emboutissage* ou *pétrissage*, on modifie nécessairement l'ordre dans lequel les molécules se trouvaient primitivement unies l'une à l'autre: on intercale entre des parties, d'abord adhérentes, d'autres parties qui n'étaient pas immédiatement unies à celles-ci.

La déformation permanente apparaît donc comme le résultat d'une suite d'arrachements de molécules durant un instant si court que l'exercice de la cohésion n'a pas le temps de se suspendre. Si l'on pétrit des particules actuellement séparées, on peut concevoir également que, pendant l'intercalation d'une partie dans une autre, la cohésion, interrompue un instant entre des parties ayant fait pri-

qui en découlent touchant les états allotropiques du phosphore et du carbone. (*Id.* [3], t. V, p. 492, 1883.)

d) Sur l'élasticité parfaite des corps solides chimiquement définis. Analogie nouvelle entre les solides, les liquides et les gaz. (*Id.* [3], t. VI, p. 507, 1883.)

e) Réaction du carbonate de sodium et du sulfate de baryum sous l'influence de la pression. (*Id.* [3], t. X, 1885.)

f) Réaction du carbonate de baryum avec le sulfate de sodium sous l'influence de la pression. (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XLVI, p. 299, 1886.)

g) Bildung von Legierungen durch Druck. (*Berliner Berichte*, t. XV, p. 595.)

h) Sur les phénomènes qui accompagnent la compression de la poussière humide des corps solides en rapport avec la plasticité des roches. (*Ann. de la Soc. géolog. de Belgique*, t. XV, p. clvi, 1888.)

mitivement corps, reprenne entre celles-ci et la matière affluente.

J'ai pu constater, il y a déjà près de douze années, que cette *reprise* de la cohésion n'est en aucune façon subordonnée à la condition d'agir sur des particules de même nature chimique. On se le rappelle, je suis parvenu à obtenir, à froid, par le simple pétrissage sous pression de mélanges de métaux différents, des alliages divers : du bronze, du laiton, et plus facilement encore un grand nombre d'alliages fusibles formés de bismuth, de plomb, d'étain, de cadmium, en proportions diverses. En outre, en comprimant des mélanges de métaux et de métalloïdes, j'ai pu constater leur conversion en combinaisons chimiques ; l'énergie mécanique avait dans ce cas réveillé, d'une façon plus nette encore que dans celui des alliages, l'affinité qui se manifeste en général entre des éléments de nature différente.

Ces faits, et bien d'autres qu'il est superflu de rappeler ici, démontrent assez, je pense, qu'il n'y a pas entre l'état liquide et l'état solide de la matière une différence aussi grande qu'un premier examen peut le faire croire. Les recherches sur la température critique ont permis de reconnaître que les liquides et les gaz sont en continuité de propriétés ; de même, les faits que je viens de rappeler montrent que l'état solide n'est souvent qu'un prolongement de l'état liquide : les dernières traces de celui-ci ne disparaissent que si un arrangement moléculaire spécial, stable au-dessous d'une certaine température, arrive à se réaliser. En un mot, les trois états principaux de la matière, tels qu'on les conçoit généralement, ne sont que des degrés extrêmes d'une forme moyenne.

Cette manière d'envisager la matière conduit à des conséquences nombreuses, sur la vérité desquelles l'expérience est seule en état de nous renseigner. J'ai pu reprendre cette vérification, interrompue depuis plusieurs années par suite de travaux extraordinaires dont j'ai dû m'acquitter.

Je me permets de présenter aujourd'hui à l'Académie les résultats que j'ai pu observer. Ils démontrent que des parties d'un même métal, ou de métaux différents, se soudent l'une à l'autre, même en dehors de toute pression et à une température bien inférieure au point de fusion ; bien plus, il en est qui se volatilisent dans les mêmes conditions ; en un mot, les métaux se comportent alors comme s'ils étaient liquéfiés par la chaleur.

Il sera utile, je pense, de faire précéder la relation des expériences par l'exposé des considérations théoriques qui ont formé le point de départ de ces recherches. On verra facilement de cette façon comment elles se rattachent à la question de la continuité des propriétés dans les trois états de la matière.

D'après la théorie cinétique admise généralement aujourd'hui, l'état gazeux est caractérisé par l'indépendance relative des molécules. Celles-ci cheminent en ligne droite jusqu'à ce qu'un obstacle les oblige à briser leur trajectoire. La vitesse dont elles sont animées est en relation directe avec la température du gaz. Or, cette vitesse n'est pas la même pour toutes les molécules : il en est qui, par suite des chocs reçus ou donnés, marchent plus ou moins vite ; leur force vive répond donc à une température plus ou moins élevée. On peut dire, pour abréger le langage, que dans un gaz donné il y a, à chaque instant, des molécules *plus chaudes* et des molécules *plus froides* ; tandis que le thermomètre ne nous renseigne que sur la valeur moyenne de la température régnante et en aucune façon sur ses valeurs extrêmes.

On sait combien cette conception a trouvé d'appuis dans l'étude des phénomènes de dissociation chimique des gaz ; car elle est, à présent, seule en état d'expliquer d'une manière lucide les phénomènes contradictoires, à première vue, que l'on observe dans les réactions dites *réversibles*. Je ne m'appesantirai pas sur ce point ; je ne rappellerai pas non plus comment cette idée s'applique aussi à l'état liquide, mais je ferai remarquer que si les trois états de la matière sont, jusqu'à un certain point, en continuité de propriété, on est conduit à appliquer aussi cette hypothèse à l'état solide et à se demander alors à quelles conséquences on arrivera.

Supposons donc que dans une masse solide les molécules puissent vibrer avec des vitesses différentes par suite d'un défaut d'orientation dû à un état amorphe ou à tout autre motif ; on concevra alors, sans peine, qu'il doit exister, pour chaque solide fusible, une température à partir de laquelle les vitesses des molécules vibrant le plus vite, correspondent, pour un instant, à la température de fusion et au delà. Ces molécules jouiront donc des propriétés caractérisant l'état liquide ; on peut dire, en un mot, qu'elles représentent des molécules liquides. D'après cela, un corps solide, fusible, aurait en lui, à partir d'une certaine température, variant d'une espèce à l'autre, de

la *fluidité*. La mollesse d'un corps, ou son degré de ramollissement à une température donnée, serait une expression du rapport du nombre des molécules à propriétés de fluides au nombre de toutes les autres molécules à propriétés de solides.

Remarquons encore que l'écart des vitesses extrêmes de vibration sera nécessairement le plus grand dans la région où les molécules trouvent un champ plus grand pour leur mouvement. La *surface* d'un corps sera plus riche en molécules à grands écarts de vitesse que la masse elle-même; elle sera donc caractérisée par une mollesse plus grande.

Cette conclusion est identique, au fond, à celle que notre savant confrère G. Van der Mensbrugghe a formulée dans notre dernière séance, en développant ses idées sur les attractions moléculaires dans les liquides et dans les solides (*), à savoir « que la densité d'un corps solide est souvent, sinon toujours, moindre dans la couche superficielle qu'à l'intérieur de la masse d'un pareil corps ». Il n'est pas sans utilité de constater cette rencontre alors que nous nous trouvons engagés, l'un et l'autre, dans des voies différentes et que nous ne nous sommes même pas trouvés en correspondance dans ces derniers temps. Elle accuse peut-être un grand fonds de vérité dans notre conclusion.

Mais je reviens à notre sujet.

La conclusion pré rappelée est susceptible de vérification expérimentale. En effet, si l'on met au contact deux corps solides, de même nature ou non, ils devront se souder à partir de la température qui admettra, à la surface de jonction, des mouvements moléculaires correspondant à l'état fondu. Avec le temps, le nombre des attaches ira grandissant, car les molécules confondues restent acquises pour la soudure, puisqu'elles ne se sépareront que par la volatilisation, de sorte que l'effet peut être considéré comme un produit de la température par le temps, sans l'intervention d'une pression mécanique ou d'un pétrissage.

Mieux encore, pour les métaux dont le point de volatilisation n'est pas extrêmement élevé, il y a lieu de s'attendre, pour les raisons

(*) Remarques sur la constitution de la couche superficielle des corps solides.
(*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* [3], t. XXVII, p. 877, 1894.)

développées plus haut, à une *sublimation* au-dessous du point de fusion, de sorte que les propriétés des liquides se retrouveraient dans les solides, non seulement par la facilité de l'exercice de la cohésion, mais encore par une tension de vapeur réelle à la surface.

Je l'ai déjà annoncé, ces prévisions se vérifient d'une manière complète, comme on pourra en juger.

DESCRIPTION DES ESSAIS.

Matières employées. — Les expériences ont été faites à l'aide de l'acier, de l'aluminium, de l'antimoine, du bismuth, du cadmium, du cuivre, de l'étain, de l'or, du platine, du plomb et du zinc. Elles se divisent en trois séries.

La première comprend la vérification de la soudure de métaux de même espèce; la deuxième, la soudure de métaux d'espèces différentes, et la troisième a pour objet de constater la volatilisation superficielle de quelques métaux bien au-dessous de leur point de fusion.

Préparation des surfaces de contact. — Les métaux ont été employés en cylindres de 0^m02 de diamètre et de quelques centimètres de hauteur (excepté pour l'or et le platine), pour faciliter le travail. Ils étaient destinés à se toucher par leur base.

Celle-ci a donc été dressée avec un soin spécial. A l'aide d'un tour, de précision, dont le burin était commandé par une vis micrométrique, j'ai pu ajuster les surfaces à une fraction d'un centième de millimètre près. Il faut avoir soin de laver au benzol, non seulement le burin, mais encore le mandrin du tour, de manière qu'il ne se produise aucune condensation de vapeurs grasses sur la surface métallique en préparation. D'autre part, celle-ci ne peut rester exposée à l'air qu'un temps très court, sinon le succès de l'expérience est compromis. Il convient donc de façonner, tout de suite, les deux surfaces et de les appliquer l'une sur l'autre, aussitôt terminées.

On constate alors qu'elles adhèrent déjà à la température ordinaire, excepté dans le cas du platine. L'adhérence est plus ou moins forte, selon la nature du métal.

Cette différence démontre que l'adhérence ne peut être attribuée exclusivement à la pression atmosphérique, mais qu'elle dépend

aussi de l'espèce de métal. On le voit, le fait anciennement connu de l'adhérence du plomb au plomb, après rafraîchissement de la surface de contact, doit être généralisé; il apparaît plus ou moins chez tous les métaux que j'ai essayés : au plus haut degré chez l'or, le plomb et l'étain; le moins chez le platine et l'antimoine.

J'ai essayé de mesurer cette adhérence en déterminant le maximum de poids que peut supporter chaque couple métallique, mais les résultats, différant trop entre eux, ne méritent pas d'être reproduits.

Étuve à chauffer. — Les couples de cylindres, préparés ainsi qu'il vient d'être dit, ont été portés à la température voulue au moyen d'une étuve thermostat à air, chauffée au gaz. Une triple enveloppe garnie d'asbeste la défendait contre le refroidissement.

En assurant la constance de la pression du gaz au moyen d'un régulateur, on arrivait à régler la température à 2° ou 5° près, quand le thermomètre stationnait à 400° (*).

Les cylindres métalliques étaient maintenus au contact dans un étrier, par serrage, à la main, d'une vis de pression, comme le montre la figure 1. L'étrier était déposé sur un support en carton d'asbeste assez épais pour empêcher l'échauffement par le contact direct des parois de l'étuve. Il y a tout lieu d'admettre que les indications du thermomètre correspondaient bien à la température vraie des cylindres.

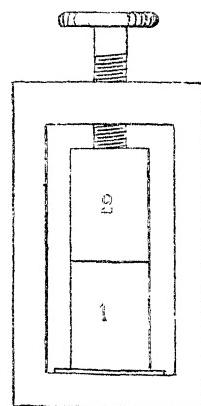


FIG. 1.

PREMIÈRE SÉRIE D'ESSAIS.

Cylindres de métal de même espèce. — Le tableau ci-après reproduit, pour chaque espèce de métal, la température à laquelle les cylindres ont été portés, ainsi que la durée approchée de la chauffe.

(*) Ce thermomètre spécial pour les hautes températures a été construit par M. Baudin, de Paris.

Tous ces métaux, hormis l'antimoine et, jusqu'à un certain point, le bismuth, se sont soudés au point de ne plus former, pour ainsi dire, qu'une masse, chaque fois que leur surface a pu être préparée de manière à réaliser un contact irréprochable.

N°s	MÉTAUX.	Temperature.	Durée de la chauffe.
1	Antimoine	395°	12 heures.
2	Aluminium	418°	8 heures.
3	Bismuth	240°	7 heures.
4	Cadmium	295°	3 heures.
5	Cuivre	403°	8 heures.
6	Etain.	190°	8 heures.
7	Or	400°	4 heures.
8	Platine	400°	4 heures.
9	Plomb	300°	6 heures.
10	Zinc	385°	3 heures.

Pour donner une idée de la solidité de cette soudure, je dirai que j'ai pu serrer chacun de ces cylindres dans le mandrin américain du tour, *par l'une des extrémités*, et tourner l'autre brutalement (*) *en l'air*, sans qu'elle se détachât; toute trace de joint disparaît absolument dans ces conditions. On sait que si une pièce n'est pas absolument cintrée, elle est sujette, sur le tour, à des chocs violents aussi longtemps que le copeau ne se déroule pas régulièrement. L'épreuve du tour n'est donc pas sans valeur.

N'ayant pu séparer les cylindres par le travail du tour, je les ai soumis à la torsion après avoir serré l'un des bouts dans un étau et saisi l'autre à l'aide d'une pince de gazier. On arrive ainsi à les séparer. La surface de séparation passe, de ça et de là, par la surface

(*) L'épaisseur des copeaux était poussée jusqu'à *broutage* du burin.

primitive d'application des deux cylindres, où, par suite de l'imperfection du contact, la soudure n'a pas eu lieu, mais partout ailleurs c'est une véritable surface d'arrachement que l'on obtient.

Ce fait s'observe avec la plus grande évidence quand on a affaire à des cylindres de métaux différents, comme on le verra plus loin.

Il va de soi que la résistance à la torsion a varié avec la nature des métaux. Pour les corps mous, comme le plomb et l'étain, il a fallu presque écraser les cylindres à l'aide de la pince pour arriver à les détacher par un mouvement de torsion.

Le résultat obtenu à l'aide de l'aluminium me paraît d'autant plus remarquable que l'on a rencontré des difficultés pour souder ce métal. Il ne semble néanmoins pas que le procédé qui a réussi ici soit susceptible d'une application en grand, vu le soin extrême que réclame la préparation des surfaces à réunir.

L'antimoine, avons-nous vu, a donné un résultat nul ou à peu près : il a été possible de séparer à la main les parties réunies. Ce fait vient à l'appui des considérations théoriques qui ont été l'origine de ce travail. En effet, l'antimoine est un corps *aigre, cassant*, n'ayant pas de *fluidité* en lui. Dans des matières de ce genre, avons-nous dit, les molécules vibrent *en cadence*, régulièrement, de manière à ne pas faire naître entre elles des vitesses différentes. Il n'y a donc pas lieu de s'attendre à voir fonctionner certaines d'entre elles comme si elles étaient arrivées à la température du corps fondu, alors même que la température s'élèverait jusque dans le voisinage du point de fusion.

Cette conclusion serait naturellement à rejeter, si la matière admettait des états allotropiques se produisant, sous pression donnée, à des températures données. Il y aurait lieu alors d'examiner chaque cas, afin de ne pas s'égarer dans des considérations générales.

Comme état allotropique, il est peut-être permis de considérer cet état où les molécules peuvent vibrer avec des vitesses différentes, auquel nous attribuons la mollesse d'un solide. Alors un corps cristallisé, mais mou, l'étain, par exemple, nous apparaît comme formé, à une température donnée, de cristaux qui doivent être aigres, réunis par la matière allotropique plus molle et *moins dense* par suite de l'irrégularité des mouvements moléculaires. Si la température vient à baisser suffisamment, il peut arriver que les différences des vitesses moléculaires soient atténuées au point de devenir

sans effet. Le métal sera aigre alors dans toute sa masse au point que les cristaux se sépareront. C'est bien ce que l'on constate quand on expose de l'étain à un froid extrême. Cette matière allotropique unissante doit aussi entrer plus vite en réaction chimique, puisqu'elle fonctionne comme si elle était à température plus élevée. N'est-il pas possible que l'apparition du diamas à la surface des métaux cristallisés, par des actions chimiques diverses, soit due à cette circonstance ?

Les expériences coûteuses avec l'or et le platine ont été entreprises en vue de vérifier si la soudure des métaux est véritablement plus facile quand on exclut, d'une manière radicale, la possibilité d'une oxydation des surfaces. On le voit, le platine a été exposé, comme le cuivre, à 400°, c'est-à-dire près de 1600° au-dessous de son point de fusion ; néanmoins la soudure a eu lieu, mais il est à remarquer que, conséquemment avec cette différence de température, la soudure n'a pas été aussi solide que celle du cuivre. La même remarque ne s'applique pas à l'or.

Les résultats que je viens de faire connaître soulèvent une question à laquelle il faut encore répondre.

Les surfaces appliquées l'une contre l'autre dans les expériences précédentes, bien que dressées à une fraction d'un centième de millimètre près, ne sont pas absolument planes ; elles ne se touchent, en somme, qu'en quelques points au moment où elles sont portées à l'étuve. Si l'on prend pour élément de comparaison les dimensions moléculaires, on doit reconnaître que l'on a affaire à des surfaces profondément vallonnées, ne pouvant se toucher que par une série de sommets à même hauteur.

On doit donc se demander comment il est possible que l'adhérence des cylindres soit si forte. La réponse à cette question est donnée

par une expérience bien simple, qui vient également à l'appui de la théorie.

Après avoir dressé la base d'un cylindre de cuivre, j'y ai inscrit, à l'aide du tour, une spirale de 2 centièmes de millimètre de profondeur. J'ai réalisé de cette façon un vallonnement dont la figure 2 représente la coupe.

Le cylindre, dont le poids était de 150 grammes, fut déposé sur une feuille de mica, dans l'étuve, et chauffé à 400° pendant huit



FIG. 2.

heures. On voit alors, à l'œil nu déjà, et mieux encore au microscope, que la spirale qui s'appliquait sur le mica s'est complètement affaissée, comme si le métal avait été ramolli au point de fluer. Le mica, moins dur cependant que le cuivre, a fait impression dans celui-ci. On conçoit alors aisément que si deux cylindres métalliques sont superposés, les aspérités de leur région de contact s'affaissent continuellement, jusqu'à permettre l'établissement d'un contact suffisant, sinon parfait.

L'explication de ce fait est facile à donner, si l'on admet notre point de départ. A partir d'une certaine température, le cuivre compte des molécules exécutant des mouvements instantanés correspondant à l'état liquide. Lorsque le fait se produit sur un sommet soumis à un effort de compression provenant du poids de la pièce, le sommet ne résiste plus, il se déforme d'une manière permanente par déplacement de matière. Le niveling complet d'un vallonement ne doit être qu'une question de temps.

On remarquera qu'il ne résulte en aucune façon, de ce qui précède, qu'une masse métallique un peu épaisse doive finir par s'affaïsser totalement sous son poids. En effet, dans une masse assez épaisse il doit rester, à chaque instant, une proportion énorme de molécules ayant des vitesses correspondant à l'état solide, et assurant, dès lors, la rigidité de la masse. L'affaissement ne se produira que si, par une élévation suffisante de la température, la proportion des molécules vibrant comme à l'état liquide prend le dessus. Alors le ramollissement du métal deviendra de plus en plus complet.

DEUXIÈME SÉRIE D'ESSAIS.

Cylindres de métaux d'espèce différente. — Dans ces essais, j'ai appliqué l'un sur l'autre des cylindres de métaux différents, en vue de contrôler les résultats précédents. Il est clair, en effet, que si la soudure de deux cylindres de même nature se fait à la suite d'une sorte d'*interfusion* des métaux, il doit se produire, avec facilité, des alliages au contact de métaux de nature différente. L'*épaisseur* de l'alliage formé fournira, en outre, des renseignements précis sur la diffusion des métaux, l'un dans l'autre, à l'état qualifié de solide.

J'ai opéré sur des couples de cylindres devant donner des alliages

à point de fusion relativement élevé et des alliages *dits fusibles*.

Le tableau suivant renseigne sur ces couples, ainsi que sur les conditions de température et de durée :

N ^o s	COUPLES DE MÉTAUX.	Température.	Durée de la chauffe.
1	Cuivre-zinc	400°	6 à 8 heures.
2	Cuivre-cadmium	295°	5 heures.
3	Cuivre-étain.	190°	8 heures.
4	Cuivre-bismuth.	280°	4 heures.
5	Cuivre-plomb	300°	6 heures.
6	Cuivre-antimoine	395°	4 heures.
7	Cuivre-aluminium	400°	8 heures.
8	Fer-zinc	100°	8 heures.
9	Plomb-zinc	300°	5 heures.
10	Plomb-bismuth.	222°	7 heures.
11	Plomb-antimoine	265°	8 heures.
12	Plomb-étain	180°	8 heures.

Examinons d'abord les huit premiers couples, qui fournissent des alliages à point de fusion plus élevé.

Tous ces couples de métaux étaient complètement soudés après leur séjour dans l'étuve. En cassant, par torsion, à l'aide de la pince de gazier, les couples 1, 2, 5, 8, on constate une soudure si parfaite que la surface d'arrachement ne passe plus du tout par la surface primitive d'application, mais elle traverse le zinc, le cadmium et le plomb, de manière à abandonner la plus grande partie de l'alliage sur le cuivre, respectivement sur le fer.

Pour mesurer, approximativement, l'épaisseur des alliages produits par le zinc et le cadmium sur le cuivre, j'ai découpé leur surface sur le tour en avançant de quelques centièmes de millimètre à chaque passe du burin, et j'ai soumis les copeaux à un essai qualitatif. J'ai pu constater que le zinc et le cuivre s'étaient alliés sur environ huit

dixièmes de millimètre, et le cadmium et le cuivre sur environ cinq dixièmes.

Ces quantités sont énormes et témoignent de la grande diffusibilité, à l'état solide, de ces métaux.

Les couples 5, 4, 6 et 7 ont donné des résultats moins parfaits, en ce sens du moins que l'épaisseur de l'alliage est restée assez faible. Néanmoins, la couleur du bronze d'étain et d'aluminium, et surtout la couleur violette, si caractéristique de l'alliage d'antimoine et de cuivre, ont apparu avec toute leur évidence.

Le couple zinc-plomb, n° 9, a donné un résultat tout à fait en rapport avec la faible solubilité du plomb dans le zinc. La cassure a passé dans le zinc, tout au moins est-il resté sur le plomb une couche de métal plus clair et plus dur; mais l'épaisseur en est faible.

Passons maintenant aux couples 10, 11 et 12, qui donnent des alliages fusibles.

Si l'on place un cylindre de plomb sur un cylindre d'étain, dans l'étuve, à une température de 185°, sans autre précaution, on retrouve, au bout de quelque temps, une coulée complète de l'alliage des deux métaux. Cette manière d'opérer ne nous renseigne donc pas sur la manière dont les métaux se pénètrent. En vue de lever la difficulté, j'ai pris l'arrangement suivant : J'ai tourné un petit enfoncement d'une fraction de millimètre dans l'un des métaux, au centre du cylindre, et j'y ai placé un cercle de mica exactement ajusté. De cette manière, les deux cylindres ne se touchaient plus directement que par un espace annulaire, et si l'alliage formé s'écoulait, le reste des deux cylindres demeurait debout.

Le résultat obtenu est bien démonstratif. La figure 5 nous montre comment les choses se disposent. Autour de la lame de mica, là où les métaux se touchaient, il y a eu formation d'alliage sur l'épaisseur totale de 15 millimètres, dont 9 dans l'étain et 6 dans le plomb. Après écoulement de l'alliage, les cylindres sont restés échancrés d'autant. On remarquera qu'à 185° l'étain est plus près de son point de fusion que le plomb, il doit donc se creuser plus vite que le plomb; du moins notre théorie le veut ainsi et l'expérience constate le fait.

Dans le couple plomb-bismuth, on a deux métaux dont les points

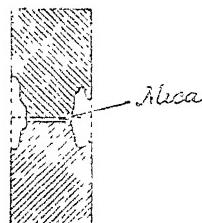


FIG. 3.

de fusion ne sont pas si éloignés l'un de l'autre; aussi l'*interfusion* de ces métaux est-elle plus égale. Au contraire, dans le couple antimoine-plomb, on a une différence de près de 100° dans les points de fusion, de plus, chose également importante, l'antimoine ne paraît pas admettre une grande différence dans les vitesses moléculaires absolues (voir plus haut). Ces deux motifs déterminent une circulation plus active de matière dans le plomb; celui-ci s'est creusé de 8 à 9 millimètres, tandis que l'antimoine n'a cédé que d'environ 2 millimètres.

Il est bien entendu que, pour apprécier complètement ces différences de *creusement*, il faudrait encore tenir compte des compositions spéciales possibles des divers alliages. Quoi qu'il en soit, le procédé de formation de ces alliages paraît être le suivant : Sitôt que la température a atteint une hauteur suffisante, bien qu'inférieure encore au point de fusion de l'alliage, la diffusion des métaux commence et donne lieu à un alliage dont la fluidité n'est pas d'abord assez grande pour en permettre l'écoulement, parce que sa composition n'est pas normale. Avec le temps, la dissolution des métaux encore libres s'achève dans la partie déjà formée, et l'alliage s'écoule quand sa quantité est devenue suffisante. Ainsi, pour le couple étain-plomb, l'écoulement a eu lieu après formation de 10^{gr}, 5 d'alliage; pour le couple bismuth-plomb, après 40 grammes, et pour le couple antimoine-plomb, après formation de 26 grammes d'alliage.

TROISIÈME SÉRIE D'ESSAIS.

Volatilisation du cadmium et du zinc au-dessous de leur point de fusion. — Si véritablement les molécules de la surface d'un corps plus ou moins mou s'animent de vitesses assez différentes, à un moment donné, pour que nombre d'entre elles fonctionnent comme si elles appartenaient à un corps liquide, il s'ensuit naturellement que l'on pourra observer même des phénomènes de vaporisation, d'autant plus intenses que l'on aura affaire à des métaux plus volatils.

J'ai vérifié cette conséquence au moyen du cadmium et du zinc, d'une façon complète. A cet effet, j'ai tourné dans l'un des cylindres de ces métaux une cavité dont la profondeur la plus grande

a été de 0^m,0008, puis j'ai appliqué un cylindre de cuivre sur celui-ci (voir ci-contre) et exposé le tout dans l'étuve, à 560°-400° pour le couple zinc-cuivre, et 295°-500° pour le couple cadmium-cuivre.

La volatilisation doit se manifester, dans cet arrangement, par la formation sur la surface libre du cuivre, au dessus de la cavité, d'un alliage de couleur jaune ou jaune-brun facile à reconnaître. Le résultat ne laisse rien à désirer. Si l'on a soin de défendre le cuivre contre l'action de l'air, en ajustant parfaitement le joint, il se couvre d'une couche jaune d'or, de couleur identique à celle du tombac. Il se produit, en un mot, du laiton comme dans le procédé de fabrication des tresses lyonnaises, où l'on expose du cuivre à des vapeurs de zinc.

On peut se demander si, dans cette expérience, le transport du zinc ou du cadmium, dans la région du cuivre couvrant la cavité, n'est pas dû à une diffusion latérale de l'alliage formé sur la région du contact immédiat des métaux, ou si l'électricité n'entre pas en jeu ici, d'autant plus que les cylindres métalliques sont enfermés, comme on l'a vu, dans un étrier en fer, et qu'ils forment dès lors une pile thermo-électrique complète. Pour répondre à ces questions, j'ai placé entre les métaux, dans d'autres expériences, des lames de mica percées d'une ouverture correspondant à la cuvette. L'effet a été le même. Il faut donc en conclure que l'on est réellement en présence d'un phénomène de volatilisation de métaux au-dessous de leur point de fusion.

Des faits de cette espèce n'ont pas encore été décrits, si je ne m'abuse. M. A. Van Riemsdyck a fait, en 1869 (*), un travail sur la volatilisation de divers métaux ; il dit que le zinc commence à se volatiliser peu *au-dessus* de son point de fusion. Mais M. Van Riemsdyck s'est servi de la balance pour constater la volatilisation : l'apparition du tombac sur le cuivre est un procédé autrement sensible.

J'ajouterais encore que l'on trouve sur le zinc, en regard du cuivre, un enduit brunâtre, facile à enlever, dans lequel il est possible de



FIG. 4.

(*) *Jahresbericht*, 1869, p. 993.

constater du cuivre par l'analyse qualitative. Il en résulte donc que le cuivre est aussi faiblement volatil aux environs de 400°.

Ces métaux sont donc à comparer, sous le rapport de leur volatilité, au musc et à d'autres substances analogues qui émettent de leur matière d'une manière continue, comme nous le constatons par l'odorat, mais qui ne perdent pas sensiblement de leur poids, même au bout d'un temps très long.

CONCLUSIONS.

Les expériences que je viens de faire connaître prouvent, je crois, que les premières manifestations de la liquidité apparaissent dans certains corps solides au-dessous de leur point de fusion. L'écart de température peut être différent selon la nature de la matière et son état cristallin. S'il n'est pas prématuré de généraliser les faits, encore peu nombreux, de ce travail, on peut dire que, dans les corps à pouvoir cristallin prononcé, les premiers symptômes de la liquidité n'apparaissent que très près de la fusion ; ces corps sont aigres, cassants, il n'est guère possible de les mouler par pression. D'autre part, les corps amorphes, et même nombre de substances incomplètement cristallisées, ou admettant des états allotropiques différents, se comportent comme les corps qui se ramollissent avant de fondre. A de basses températures, lorsque la liquidité n'est pas encore éveillée, ils sont cassants comme le verre, ne se soudent pas, même sous l'action de la pression. (Voir mes travaux de 1889.) Quand la température s'élève et que les premiers vestiges de fluidité peuvent se transmettre par quelques molécules, une pression énergique, accompagnée d'un pétrissage ou malaxage, produit leur soudure ou leur moulage (emboutissage). Enfin, quand la proportion de molécules correspondant à la fluidité est devenue plus grande encore, ces corps se soudent par simple application.

Ces degrés se vérifient facilement avec l'ambre, le verre, etc., qui ne se soudent sous pression qu'à une température donnée (*).

(*) Ce fait, que j'ai démontré en 1880, a été le point de départ de l'industrie de l'ambroïde.

Pour expliquer ces faits, il suffit d'admettre que, dans les corps solides, comme dans les corps liquides et les gaz, les molécules ne vibrent pas toutes avec la même vitesse à une température donnée. La cause des différences de vitesse serait dans les chocs résultant de l'absence d'orientation suffisante des molécules (état amorphe). Ces différences de vitesse ne sont donc pas également possibles, ni également grandes pour tous les corps. Les matières qui les admettent plus nombreuses et plus grandes sont aussi plus molles ; elles se rapprochent des liquides et des gaz, parce qu'elles comptent des molécules exécutant des mouvements instantanés correspondant à l'état liquide ou gazeux.

Cette hypothèse est d'accord avec ce que l'on sait sur la chaleur spécifique et la chaleur latente des corps mous. Elle soulève des questions diverses auxquelles j'essayerai de répondre.

Liège, Institut de Chimie générale. juin 1894.

Sur la conversion du sulfure de mercure noir en sulfure rouge ainsi que sur la densité et la chaleur spécifique de ces corps.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 3^e sér., t. XXVIII nos 9-10, pp. 238-257, 1891.)

J'ai montré, dans un travail inséré aux *Bulletins de l'Académie* (*), que la densité d'un corps solide, chimiquement défini, est *constante* à une température donnée, quelle qu'ait été la pression exercée sur ce corps. Il n'est pas possible de diminuer, *d'une manière permanente*, le volume occupé à une certaine température par un poids donné d'un corps défini. Si l'on exerce, par exemple, sur le plomb, une pression allant jusque 20000 atmosphères, le volume occupé par celui-ci est diminué pendant toute la durée de la compression; mais quand celle-ci a cessé, le métal reprend exactement son volume primitif; il n'y a aucun changement à constater dans le poids spécifique du plomb après la compression. Les corps solides se comportent donc comme les gaz, en ce sens qu'ils sont *expansibles* à partir d'une certaine densité correspondant à une pression nulle.

Toutefois, l'expérience m'a permis de constater que l'élasticité des solides n'est parfaite que si la possibilité de l'existence d'un état allotropique plus dense est exclue. Quand cette condition n'est pas réalisée, la matière prend *et conserve* l'état plus dense, correspondant à la diminution de volume qu'elle a dû éprouver. Comme exemple,

(*) Sur l'élasticité parfaite des corps solides chimiquement définis. (*Bull. de l'Acad. des sciences*, 3^e sér., t. VI, p. 507, 1883.)

je citerai le soufre prismatique, de densité 1,9, qui, par compression, passe à l'état de soufre octaédrique de densité 2,05; l'arsenic amorphe, de densité 4,71, qui cristallise sous pression et gagne la densité 5,75.

Généralisant ces faits, j'ai formulé (*), comme principe, que la matière prend, à une température déterminée, l'état correspondant au volume qu'on l'oblige d'occuper.

En vue de vérifier d'une manière démonstrative l'exactitude de cette formule, j'ai soumis, il y a une dizaine d'années déjà, du sulfure de mercure noir à la compression, afin de m'assurer s'il était possible d'obtenir sa conversion en sulfure rouge ou cinabre. L'apparition de la couleur rouge eût été le témoignage évident du changement d'état. La densité du cinabre est, en effet, de beaucoup supérieure à celle du sulfure noir; l'une est exprimée par 8,2 et l'autre par 7,5, soit donc une différence de plus de 9 %, comparativement à la densité la plus faible.

J'ai échoué dans toutes mes expériences : bien que j'eusse poussé la pression aux dernières limites pratiquement possibles, le sulfure noir est resté noir dans toute sa masse.

Peu de temps après, J. H. van 't Hoff montra dans ses *Études de dynamique chimique* (**) que la transformation d'un état allotropique dans un autre dépend, sous pression donnée, de la température. Il nomma *point de transition* la température au-dessus de laquelle l'un des états peut seul persister, tandis qu'en dessous, l'autre se maintient d'une manière durable. Ce *point de transition* s'abaisse, en général, quand la pression augmente; pour les deux variétés de soufre citées plus haut, il est à 96°5 sous la pression ordinaire. Le calcul montre, sans peine, qu'il descend à la température ordinaire quand la pression atteint environ 1500 atmosphères.

L'ensemble des résultats rappelés permet donc de dire que, pour les solides comme pour les vapeurs, il y a une température critique au delà ou en deçà de laquelle une augmentation de pression ne provoque aucun changement dans l'état de la matière.

En vue de vérifier cette conclusion, j'ai soumis le sulfure de mer-

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 2^e série, t. XLIX, p. 376, 1880.

(**) *Études de dynamique chimique*. Amsterdam, 1884, pp. 155 et suiv.

mercure noir à la compression, à des températures de plus en plus élevées, jusqu'à atteindre celle de la sublimation de la substance sous la pression ordinaire; mais il n'a pas davantage été possible de constater la formation de la moindre trace de sulfure rouge.

Ce double résultat négatif pouvait donner à penser que la conversion des états allotropiques par l'action de la pression était propre à certains corps et ne répondait pas à un principe général. Le doute s'imposait.

Cependant, l'année dernière, M. H. Moissan a observé un fait donnant à la règle que j'avais formulée en 1883 un appui considérable (*). En soumettant du carbone, à la fois à une température élevée et à une pression énorme, il a constaté la formation de petits cristaux de diamant; en un mot, il a réalisé la conversion d'un état du carbone dans un autre plus dense, comme j'avais, longtemps auparavant, converti le soufre rhombique en soufre monosymétrique, et l'arsenic amorphe en arsenic cristallisé.

En présence de ce fait, il importait de s'assurer de nouveau si le résultat négatif fourni par le sulfure de mercure avait une cause accidentelle ou essentielle; si, en d'autres termes, la règle formulée en 1883 comportait une exception réelle et ne devait pas être regardée comme absolue, malgré les nombreuses confirmations qu'elle avait reçues.

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie les résultats des recherches faites à ce sujet. Elles prouvent, en résumé, que la non-conversion du sulfure de mercure noir en cinabre provient de ce que la différence de volume spécifique des deux variétés est trop grande. Pour amener le sulfure noir obtenu par précipitation au volume du rouge, à la température ordinaire, il faudrait lui faire supporter une pression de près de 55000 atmosphères, ce qui dépasse de beaucoup nos moyens. Mais j'ai pu préparer une variété de sulfure noir différent de la variété connue par un volume spécifique plus petit de près de cinq unités, et ne laissant que deux unités environ de différence entre son volume et celui du cinabre. Une compression de quelques centaines d'atmosphères suffit pour établir l'égalité des volumes, et l'on constate la conversion permanente de ce sulfure noir en sulfure rouge du plus beau vermillon.

(*) *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 218, 1893.

L'exception apparente au principe de la conversion des corps solides par la pression est donc effacée.

En outre, afin de connaître la raison de l'insuccès de mes essais antérieurs, lorsque j'opérais à des températures élevées, j'ai mesuré la dilatation des deux variétés de sulfure de mercure. J'ai pu constater que la dilatation de chacune de ces variétés change de la même manière avec la température, de sorte que les rapports de volumes spécifiques restent sensiblement les mêmes aux températures non voisines du point de sublimation du sulfure de mercure. Il est donc évident que l'action de la pression ne peut pas être plus efficace à ces températures qu'à froid.

Néanmoins, si l'on chauffe le sulfure rouge à une température supérieure à 520°, il passe au noir pour redevenir rouge par le refroidissement, comme on le sait depuis longtemps; mais si l'on a dépassé la température de 410°, le sulfure reste noir après le refroidissement : il s'est transformé définitivement dans la variété la moins dense. La température de 410° représente donc un point au delà duquel la modification rouge n'existe plus d'une manière permanente; elle ne se reproduit qu'à la suite d'une nouvelle sublimation. Ces faits démontrent qu'une élévation de la température entrave la transformation du sulfure noir en sulfure rouge, au lieu de la favoriser.

Les variations de la dilatation avec l'élévation de la température ont été contrôlées par les variations de la chaleur spécifique des sulfures noir et rouge. J'ai constaté, en effet, en 1875 (*), que, pour une même substance, la chaleur spécifique est une fonction du volume spécifique, au point que l'on peut être renseigné sur celui-ci par l'allure de celle-là. La chaleur spécifique des sulfures de mercure grandit d'abord rapidement avec la température; elle en devient ensuite presque indépendante, pour finir par s'élever de nouveau d'une manière accentuée.

D'après cet aperçu, ce travail se divise en trois parties : la première comprend la détermination des densités des sulfures en fonction de la température; la deuxième, celle de la chaleur spécifique;

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 2^e série, t. XXXIX, pp. 348 et suiv., 1875.

moinètre même, pendant au moins une demi-journée. On reconnaît que l'expulsion des gaz est complète quand le xylol, *bien que chauffé*, n'émet plus des vapeurs qu'à sa surface, c'est-à-dire quand il ne se forme plus de *bouillons* (*).

Lorsque ce résultat est atteint, on achève de remplir l'appareil à la manière ordinaire, et on le porte dans l'étuve-thermostat. La durée du séjour dans l'étuve ne doit pas être inférieure à trois heures, sinon il n'y a pas égalité de température dans toute la masse de sulfure de mercure. J'ai constaté le fait en suivant la marche de deux thermomètres comparés, divisés en centièmes de degré, dont l'un était enfoncé dans du sulfure de mercure occupant le fond d'un vase chargé de xylol, et dont l'autre plongeait dans le bain de xylol contenant le premier vase.

On pèse finalement le thermoniètre à poids, et l'on calcule la densité d_t , par la formule suivante, évidente par elle-même :

$$d_t = \frac{P}{V - \frac{P-p}{\delta}},$$

dans laquelle

P est le poids du sulfure de mercure et du xylol remplissant l'appareil à t° (**);

p , le poids du sulfure de mercure sec;

V , le volume de l'appareil à t° ;

δ , la densité du xylol à t° .

Toutes les pesées doivent, bien entendu, être réduites *au vide*.

Remarque. — En opérant comme il vient d'être dit en résumé, on constate que l'on n'obtient généralement pas des résultats comparables à une même température, soit que l'on opère avec le sulfure noir, soit que l'on opère avec le sulfure rouge. Ce fait, qui m'a occasionné une grande perte de temps en recherches infructueuses, trouve sa raison dans une propriété intéressante du sulfure de mercure. Ce corps ne reprend pas de suite exactement son volume

(*) On le sait, Faraday a déjà constaté que l'eau privée entièrement d'air n'entre plus en ebullition.

(**) Le poids du vase est naturellement supposé soustrait.

primitif, quand il retourne à la température d'origine après avoir été porté à une température plus élevée. Voici qui le prouve :

La densité du sulfure noir ayant été trouvée égale à 7,5477 à 77°5, j'ai maintenu le corps à 157° dans la vapeur du xylol bouillant sous la pression atmosphérique du jour, pendant quelques heures, puis je lui ai laissé reprendre la température primitive dans de la vapeur d'alcool pendant le même temps. La détermination de la densité a conduit alors au nombre 7,4925, plus petit de 0,0554 que le précédent. Le lendemain, la densité a été trouvée égale à 7,5545 à la température de 77°6, donc conforme à la densité primitive. Un autre essai, fait à la température de 56°7, a donné $d = 7,5755$; puis, le corps ayant été chauffé pendant quelques heures à 77°6, sa densité à 56°7 n'a plus été que 7,5222, soit une différence en moins de 0,0531.

Le sulfure de mercure présente donc un phénomène qui rappelle celui que Weber (*) a découvert quand il a étudié l'élasticité de la soie et de quelques autres substances, phénomène qu'il a nommé *elastische Nachwirkung*. Un fil de soie, qui a été allongé par traction, ne reprend pas de suite sa longueur primitive quand la traction a cessé. La première réaction élastique est rapide, mais après, il faut un temps plus ou moins long pour que la longueur primitive se rétablisse. De même le sulfure de mercure, dilaté par la chaleur, éprouve d'abord une contraction notable quand sa température s'abaisse, mais il ne réintègre son premier volume qu'à la longue.

Il est donc essentiel, dans les déterminations de l'espèce de celles qui nous occupent, de laisser s'écouler un temps d'au moins quarante-huit heures entre deux déterminations de densité, si l'on désire assurer la concordance des résultats. Les recherches mentionnées ci-dessous ont duré près de trois mois.

Je passe à présent à la relation des résultats obtenus; ils figurent dans le tableau ci-contre.

Si l'on traduit graphiquement ces résultats, en prenant les températures comme abscisses et les volumes comme ordonnées, on voit que le volume varie de la même façon pour les deux sulfures : les courbes sont parallèles dans les limites des erreurs d'observation. La

(*) *Pogg. Ann.*, t. XXXIV, p. 247, 1835.

Poids et volumes spécifiques du sulfure de mercure précipité, noir.

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes spécifiques.
18,3	7,6242	131,160
18,6	7,6206	131,222
23,6	7,6047	131,496
35,2	7,5686	132,124
35,4	7,5697	132,106
56,3	7,5300	132,452
56,6	7,5498	132,434
56,6	7,5494	132,460
77,3	7,5578	132,343
77,6	7,5583	132,304
77,7	7,5594	132,286
77,7	7,5614	132,250
77,8	7,5610	132,223

Poids et volumes spécifiques du sulfure de mercure précipité, rouge.

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes spécifiques.
21,6	8,4289	123,018
23,5	8,4246	123,082
34,4	8,1004	123,450
34,6	8,1016	123,432
56,5	8,0854	123,684
56,6	8,0860	123,675
77,7	8,0874	123,653
77,7	8,0902	123,606

Poids et volumes spécifiques du sulfure de mercure sublimé, rouge.

Temperatures.	Poids spécifiques.	Volumes spécifiques.
15,8	8,1587	122,569
18,0	8,1464	122,754
34,6	8,1199	123,154
34,6	8,1181	123,182
36,6	8,0906	123,600
36,7	8,0914	123,588
77,5	8,0979	123,488
77,7	8,0978	123,490

dilatation augmente d'abord rapidement avec la température, puis de moins en moins; elle paraît même diminuer à la fin, de manière à causer un maximum de volume situé aux environs de 56°. Il est possible que la raison de cette similitude de la dilatation soit due à ce que des volumes égaux des deux sulfures renferment le même nombre de molécules, comme c'est le cas pour les corps gazeux qui ont aussi le même coefficient de dilatation. La raison de la différence de couleur des variétés de sulfures de mercure se trouverait alors dans la constitution de la molécule, et non dans l'orientation des molécules, c'est-à-dire dans la cristallisation. En comparant les poids spécifiques avec le poids moléculaire 252 du groupement HgS, on calcule aisément que la molécule du cinabre doit contenir, exactement, quinze fois le groupement HgS si le sulfure noir le contient quatorze fois. La variété rouge serait un état polymère du sulfure noir. J'ai déjà dit, dans l'introduction, que le sulfure de mercure précipité, rouge, ne laisse pas apercevoir, sous le microscope, plus de vestige de cristallisation que le sulfure précipité, noir. L'action du sulfure d'ammonium serait à comparer à une action de polymérisation et non à une action de cristallisation. Je n'ai d'ailleurs pu trouver la moindre trace de sulfure de mercure dissous dans le sulfure d'ammonium qui avait servi à la production de près d'un demi-kilogramme de sulfure rouge.

2° CHALEUR SPÉCIFIQUE DES VARIÉTÉS DE SULFURE DE MERCURE.

Les relations des volumes spécifiques des variétés de sulfure de mercure avec la température, donnent à supposer que leur chaleur spécifique doit varier aussi, d'une manière accentuée; au moins peut-on trouver dans l'allure de celle-ci un certain contrôle des résultats précédents. C'est là surtout ce qui m'a engagé à déterminer cette valeur.

La méthode à suivre ici ne pouvait être que celle dite *du refroidissement*, car seule elle se prête à une observation de degré en degré. Si, à la vérité, la méthode du refroidissement ne conduit pas à des résultats irréprochables quand on l'applique à des corps solides conduisant mal la chaleur, il est à remarquer, toutefois, qu'elle n'exclut pas une comparaison de la chaleur spécifique de deux variétés d'une même espèce chimique, puisque, dans ce cas, toutes les causes d'erreur restent les mêmes dans les mêmes intervalles de température.

Les variétés de sulfure ont été introduites successivement dans le même creuset de platine, au centre duquel se trouvait un thermomètre donnant le centième de degré. On les a portées à 100°, puis on a mesuré la vitesse de refroidissement de 5 en 5 degrés, à l'aide d'un chronographe; la température du milieu réfrigérant était maintenue à 19° par un courant d'eau.

Le calcul des quantités de chaleur abandonnées a été fait d'après la formule bien connue

$$\frac{Pc + p}{P'c' + p} = \frac{t}{t'}.$$

P et P' sont les poids des matières employées; c et c', leurs chaleurs spécifiques; t et t', les durées des refroidissements, et p, une constante dépendant de l'appareil.

Pour déterminer p pour chaque intervalle de 5°, j'ai fait usage de deux substances conduisant mal la chaleur : le chlorure de sodium en poudre et l'iодure de potassium, pour lesquelles Regnault a fait connaître la chaleur spécifique de 0° à 100°. Je me plaçais, de cette manière, dans des conditions semblables à celles que le sulfure de mercure allait réaliser.

La chaleur spécifique du sulfure de mercure a été déterminée comparativement à celle du chlorure de sodium ; puis, comme contrôle, à celle de l'iodure de potassium. Le calcul a été exécuté d'après la méthode que j'ai fait connaître, en 1886, dans mon travail sur *La chaleur des alliages de plomb et d'étain* (*); il est inutile de la répéter ici ; je puis me borner à reproduire les résultats obtenus. Ils se trouvent réunis dans le tableau suivant. On remarquera que mes résultats ne s'accordent pas avec le nombre donné aujourd'hui pour la chaleur spécifique du sulfure de mercure, savoir 0,032, trouvé par H. Kopp (**); le fait est peut-être à imputer à la différence des méthodes suivies.

Chaleur spécifique du sulfure de mercure.

Températures.	Variété noire précipitée.	Variété rouge précipitée.	Rapport des chaleurs.
25 à 30	0,08348	0,07487	1,115
30 à 35	0,08818	0,07923	1,113
35 à 40	0,09668	0,08707	1,110
40 à 45	0,10178	0,09139	1,113
45 à 50	0,11015	0,09335	1,118
50 à 55	0,11143	0,09364	1,119
55 à 60	0,11034	0,09852	1,120
60 à 65	0,11879	0,10377	1,123
65 à 70	0,12065	0,10737	1,123
70 à 75	0,12541	0,11458	1,124
75 à 80	0,14328	0,12702	1,128

On le voit, la variation des chaleurs spécifiques est bien en relation avec la valeur des volumes des sulfures. La variété noire, qui a

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XI, pp. 367 et suiv., 1886.

(**) *Jahresbericht für 1864*, p. 50.

le volume le plus grand, est également douée de la chaleur spécifique la plus grande, ce qui est conforme à la règle générale. Ensuite, le rapport des chaleurs spécifiques est, à peu de chose près, constant; les courbes des chaleurs sont donc parallèles entre elles comme celles des volumes. Enfin, de même que la dilatation augmente d'abord rapidement avec la température, la chaleur s'élève également, pour passer par une région où elle est presque stationnaire. Finalement, elle grandit de nouveau rapidement.

5° CONVERSION DES VARIÉTÉS DE SULFURE DE MERCURE.

En comparant le volume du sulfure noir au volume du sulfure rouge, on obtient, pour une même température, les quotients

$$\frac{117,8}{132,5} = 0,888 \quad \text{et} \quad \frac{123,6}{132,5} = 0,932;$$

pour passer à la variété rouge, le sulfure noir éprouve donc une diminution de volume exprimée par $1,000 - 0,932 = 0,068$ par unité de volume.

Pour calculer exactement la pression nécessaire à cet effet, il faudrait connaître le coefficient de compressibilité du sulfure de mercure. Cette donnée fait encore défaut. Néanmoins, on peut se servir, à titre de renseignement, des coefficients aujourd'hui connus pour des corps de même genre que lui; ces coefficients sont tous *de même ordre*, à peu de chose près. D'après le tableau donné par Landolt et Börnstein, page 278 de leurs *Phys. chem. Tabellen*, la diminution de volume produite par une atmosphère de pression sur des corps non solubles dans l'eau s'exprimerait par 1 à 3 millionièmes environ, soit en moyenne 2 millionièmes. Alors on a

$$\frac{0,068 \times 1000000}{2} = 34000 \text{ atmosphères.}$$

Ce calcul suppose, bien entendu, que la compressibilité ne diminue pas quand le volume diminue. Comme ceci n'est pas le cas, le nombre trouvé ci-dessus ne représente que le minimum de pression nécessaire. Quoi qu'il en soit, on peut dire que la réalisation pratique de

si grandes pressions n'est pas possible avec les matériaux dont nous disposons.

La conversion, par acte mécanique, de la variété noire en variété rouge n'est donc pas faisable. Pour vérifier, autant que possible, cette conclusion, et pour s'assurer tout à la fois si un effort mécanique peut produire le changement de constitution du sulfure de mercure noir, j'ai essayé de produire une variété de sulfure noir dont le volume spécifique soit moins éloigné du volume de la variété rouge. Je ne mentionnerai pas les tentatives plus ou moins infructueuses que j'ai faites; je me bornerai à faire connaître le procédé suivant, qui est certain.

Si l'on sublime le sulfure de mercure, ses vapeurs se condensent en masse en produisant la variété rouge, cristallisée, le *cinabre*; mais si les vapeurs sont diluées dans un volume suffisant d'un gaz inert, tel que l'anhydride carbonique ou l'azote, elles se condensent sous forme d'une poudre très ténue, d'aspect amorphe et complètement noire, même vue sous un éclairage puissant, au microscope. A cette poudre se trouvent mêlés de petits cristaux microscopiques qu'on peut *trier* sur le porte-objet du microscope; ils sont absolument noirs, opaques. Ils diffèrent donc évidemment des cristaux de cinabre, qui sont rouges et transparents. Mise au contact du polysulfure d'ammonium, la poudre noire devient rouge, mais beaucoup plus lentement que le sulfure de mercure noir précipité. Il faut près de trois jours, à la température ordinaire, pour que la transformation soit achevée, tandis que le sulfure précipité demande environ six heures. Cette expérience prouve que l'on a bien affaire à une variété différent à la fois de la variété rouge et de la variété noire, généralement connues.

La préparation de ce sulfure noir est en tout point semblable à la formation de l'arsenic amorphe (densité 4,7) à côté de l'arsenic sublimé cristallisé (densité 5,7). Le premier se produit aussi quand on condense des vapeurs d'arsenic dont la tension est diminuée par la présence d'un gaz inert.

A la détermination du poids spécifique, cette variété a donné le résultat 8,0595, ou le volume spécifique 124,385, à la température de 17°. Il est facile de calculer, à présent, que pour ramener ce volume à celui de la variété rouge, il suffit de le diminuer de douze millièmes de sa valeur, ou de le soumettre à une pression d'environ

2500 atmosphères, pression qu'on peut réaliser sans difficulté. *On constate alors que ce sulfure noir devient rouge-vermillon dans toute sa masse.*

On remarquera qu'une pression de 2500 atmosphères peut être aussi réalisée sans difficulté dans un mortier. Il suffit d'exercer sur le pilon un effort de 25 kilogrammes, si celui-ci s'applique sur le fond du mortier sur 1 millimètre carré de surface. Aussi, en pressant la matière avec une force de cette valeur dans un mortier en agate, on voit un petit cercle d'un millimètre devenir rouge, au point d'application du pilon, tandis que les parties moins pressées restent noires.

Dans la fabrication industrielle du vermillon par sublimation (méthode chinoise), on éloigne par lévigation la poudre noire qui s'est formée en même temps. On a donc déjà constaté qu'elle est moins dense que la partie rouge. Dans un autre procédé (méthode d'Amsterdam), on broie le tout et l'on constate que la couleur devient d'un rouge d'autant plus vif que le broyage est fait avec plus de force. L'explication du fait est maintenant facile à donner.

Un mot encore. On lit dans les traités de chimie (*) que le sulfure rouge chauffé commence à noircir vers 250°, pour reprendre sa couleur rouge par le refroidissement, à moins qu'il n'ait été refroidi brusquement ou chauffé jusqu'à sublimation.

Je n'ai pas constaté l'exactitude de cette donnée. Le sulfure rouge chauffé progressivement jusque 320° devient noir, et reprend complètement sa couleur rouge par le refroidissement lent ou brusque. A une température supérieure à 320°, et jusqu'à la température de la sublimation, le sulfure rouge devient noir et reste noir après refroidissement lent ou brusque. Ni la compression ni le broyage ne restaurent alors la couleur rouge. La température de 320° est donc un point critique au-dessus duquel la variété rouge cesse définitivement d'exister. Elle ne se reforme que par la condensation en masse des vapeurs.

Liège, Institut de chimie générale,
septembre 1894.

(*) Voir GMELIN, édition de 1844, p. 488.

Sur un hydrate de trisulfure d'arsenic et sa décomposition par la compression.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXX, n° 8, pp. 199-203, 1895.)

A la suite d'expériences qui remontent déjà à une quinzaine d'années, j'ai formulé (*) comme principe que la matière prend, à une température déterminée, l'état correspondant au volume qu'on l'oblige d'occuper. On se souvient que j'ai pu réaliser des changements d'états allotropiques en soumettant certains corps, par exemple le soufre ou l'arsenic, à une compression énergique. En outre, en comprimant des mélanges de corps différents susceptibles de réagir chimiquement, j'ai obtenu leur combinaison, surtout quand le volume spécifique du produit de la combinaison était plus petit que la somme des volumes des corps composants, calculée en prenant ceux-ci à l'état libre.

Comme conséquence logique de ces faits, on devait s'attendre à constater une *décomposition*, par la compression, des corps composés répondant à une condition inverse de celle qui vient d'être rappelée : c'est-à-dire des corps composés dont le volume spécifique est plus grand que la somme des volumes des composants.

J'ai vérifié cette conséquence, avec J.-H. van 't Hoff, pour l'acétate cuprico-calcique (**); il a été constaté que ce sel double se décompose réellement en acétate de calcium, en acétate de cuivre et en eau.

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 2^e série, t. XLIX, p. 376.

(**) *Idem*, 3^e série, t. XIII, 1887.

quand on le soumet à une pression de 6000 atmosphères à la température de 40°.

Cet exemple de décomposition est resté unique en son genre jusqu'à présent, sans doute parce que les recherches n'ont pas été poursuivies dans la voie indiquée. Je puis fournir aujourd'hui un premier complément à nos connaissances à ce sujet en signalant une substance nouvelle, le trisulfure d'arsenic hexahydraté, qui se décompose en eau et en orpiment par la compression, avec une facilité telle qu'il n'est pas nécessaire de faire usage d'une presse de grande puissance.

Tel est le résultat que je désire communiquer à la Classe.

Si l'on traite une solution de trichlorure d'arsenic dans l'eau par l'acide sulfhydrique, en présence d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique libre, il se produit, comme on le sait, un précipité jaune qui, lavé et desséché à 100°, ou à 20° dans le vide sec, répond à la formule As_2S_5 ; c'est un corps privé d'eau d'hydratation. Mais si on opère la dessiccation du précipité à la température ordinaire, dans un courant d'air dont l'humidité relative, ou le degré de saturation, se trouve aux environs de 70 %, on obtient une substance de nuance un peu plus claire, et qui, bien que physiquement sèche, contient une forte proportion d'eau combinée.

Voici le résultat de l'analyse d'un échantillon séché à poids constant, comme il vient d'être dit, au point qu'un léger souffle en emportait la poussière. L'eau d'hydratation a été dégagée par la chaleur et recueillie dans un tube à chlorure de calcium pesé :

Prise d'essai	0gr4442
Eau recueillie.	0gr1348;

d'où l'on calcule :

As_2S_5	69,65
H_2O	30,35
	100,00

ce qui donne la formule $\text{As}_2\text{S}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En effet, celle-ci fournit :

As_2S_5	69,50
$6\text{H}_2\text{O}$	30,50
	100,00

Il existe donc un hydrate de trisulfure d'arsenic qui, comme la plupart des corps hydratés, perd son eau à chaud ou dans le vide sec.

Le poids spécifique d de ce corps hydraté a été déterminé à l'aide d'un picnomètre, au sein de xylol pur dont j'avais mesuré la densité à l'occasion d'un travail antérieur (*); on obtient

$$d = 1,8806$$

à la température de 25°6, d'où le volume spécifique

$$\frac{100}{1,8806} = 53,174.$$

Si l'on calcule le volume spécifique de la somme $\text{As}_2\text{S}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$, en prenant 5,45 (**) pour poids spécifique de As_2S_5 et 0,9971 pour l'eau à 25°6, on arrive à 50,626, c'est-à-dire à un nombre plus petit de 2,548 que le précédent; ou, si l'on calcule en prenant le nombre 100 pour base, on a une diminution de

$$\frac{254,800}{53,174} = 4,79\%.$$

En un mot, un mélange de $6\text{H}_2\text{O}$ et As_2S_5 occupe moins de volume que la combinaison de ces deux corps. La raison de la dilatation réside peut-être dans le fait que l'eau existe à l'état solide (glace) dans l'hydrate de trisulfure d'arsenic.

En effet, si l'on calcule le volume de la combinaison en prenant la densité de la *glace* pour base, on obtient le volume

$$52,662,$$

(*) Voir *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXVIII, p. 238, 1894.

(**) LANDOLT und BÖRNSTEIN, *Tabellen*, p. 129, 1894.

qui se rapproche de 55,174. La différence tient peut-être à cette circonstance que l'on ne connaît pas la densité de la glace à une température supérieure à 0°.

Il résulte des considérations précédentes que le trisulfure d'arsenic hydraté doit se décomposer par la pression. L'expérience démontre d'une manière éclatante qu'il en est ainsi. Le trisulfure hydraté est décomposé *quantitativement* en eau et en trisulfure anhydre, en quelques instants, par une compression de 6000 à 7000 atmosphères. L'eau devenue libre s'écoule entre le cylindre du compresseur et son piston, et se répand abondamment au dehors. On se fera une idée exacte de l'intensité du phénomène, si l'on fait attention qu'une molécule-gramme de As_2S_5 occupe le volume

$$\frac{246}{3,45} = 71^{\text{cc}}30$$

et que $6\text{H}_2\text{O}$ occupent $\frac{108^{\text{gr}}}{0,9971} = 108^{\text{cc}}51$, c'est-à-dire que le volume de As_2S_5 est moins des $\frac{2}{3}$ de celui de l'eau à provenir de la décomposition; si l'on mèle 71 centimètres cubes de As_2S_5 en poudre et 108 centimètres cubes d'eau, on a une pâte fluante.

Le trisulfure anhydre s'agglomère en même temps en une masse assez compacte, de couleur à peu près aussi foncée que l'orpiment qui a été fondu.

Cette expérience contribue, je crois, à prouver l'exactitude du principe que j'ai rappelé au début de cette note; elle donne à penser aussi que la décomposition des hydrates par la pression est sans doute générale. Je me propose de vérifier ce point par la suite.

Sur les modifications physiques que subissent certains sulfures sous l'influence de la température.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XXX, n^s 9-10, pp. 311-319, 1895.)

Dans un travail que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie dans la séance de juillet de l'année dernière (*), j'ai fait connaître que les premières manifestations de l'état liquide apparaissent, dans les métaux, bien au-dessous du point de fusion, c'est-à-dire à un moment où la matière passe généralement pour répondre encore aux conditions caractéristiques de l'état dit *solide*. J'ai montré que des parties d'un même métal, maintenues au contact parfait, sans interposition de matière étrangère quelconque, se soudent les unes aux autres si on les expose, pendant un temps suffisamment long, à une température élevée, mais bien inférieure au point de fusion proprement dit.

Tout en conservant complètement leur forme et leur état solide, les métaux se confondent là où ils se touchent, comme ils le feraient s'ils étaient à l'état liquide. La facilité seule de cette union varie avec l'espèce de métal soumise à l'expérience.

En chauffant, dans les mêmes conditions, des métaux différents tenus au contact, j'ai obtenu divers alliages, fait démonstratif de la diffusion des corps solides l'un dans l'autre à une température où l'état liquide ne se trouve pas encore atteint. Enfin, j'ai même pu

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXVIII, p. 23, 1894.

réaliser la volatilisation de certains métaux non fondus et obtenir, par exemple sur du cuivre, un enduit de laiton, en chauffant ce métal avec du zinc maintenu à une faible distance.

Pour expliquer ces faits, j'ai admis que dans les corps solides, comme dans les corps liquides et les gaz, les molécules ne vibrent pas toutes avec la même vitesse à une température donnée.

Si l'on regarde la température comme ayant pour expression la force vive des molécules, on reconnaîtra que, dans un corps donné, il n'y a jamais *uniformité complète de température*. Certains points seront, pour un instant, plus chauds, d'autres plus froids. Les premières molécules pourront donc correspondre à l'état liquide si la température moyenne du corps est suffisamment élevée et provoquer l'apparition des propriétés caractéristiques de cet état.

Cette explication est évidemment indépendante de la nature chimique de la matière : elle ne s'applique pas seulement aux métaux ou aux corps simples, mais plus généralement à tous les corps composés supportant une élévation de température suffisante sans que leur espèce chimique soit détruite.

En s'assurant si ceux-ci jouissent de propriétés semblables à celles que j'ai constatées chez les métaux, on pourra être fixé sur sa valeur.

Je me suis donc proposé de vérifier si les corps composés manifestent également une certaine liquidité, c'est-à-dire une mobilité moléculaire au-dessous de leur point de fusion, et je me permets de communiquer à la Classe des observations faites sur quelques sulfures de métaux ; dans un article à venir, je m'occuperai de corps appartenant à d'autres genres.

Je le dirai dès maintenant, les expériences que j'ai faites ont conduit à un résultat positif. Comme les métaux, les sulfures que j'ai examinés se soudent bien au-dessous de leur point de fusion, mais avec une facilité inégale, selon leur espèce. J'en ai même rencontré un, le sulfure de zinc, dont les particules ne se sont pas du tout soudées dans les conditions où les autres formaient des masses compactes. D'autre part, tous les sulfures employés, hormis celui de zinc et d'arsenic, ont passé de l'état amorphe, ou tout au moins d'un état où les cristaux n'étaient même pas apparents au microscope, à l'état cristallin sans avoir été liquéfiés ; la plupart ont donné des cristaux microscopiques, tandis que d'autres, par exemple le sulfure d'argent

et le sulfure d'antimoine, ont donné des cristaux visibles à l'œil nu. Ce fait me paraît démontrer, d'une manière plus évidente encore que la formation des alliages à l'aide de métaux non fondus, que tout n'est pas au repos dans un corps solide et que, du moins à une certaine température, les molécules jouissent d'une mobilité assez grande pour s'orienter et se grouper comme elles le font quand un corps passe de l'état gazeux ou liquide à l'état solide. Des essais faits à des températures différentes ont établi, en outre, que tout au moins pour le sulfure de bismuth, la mobilité moléculaire n'est pas encore éteinte à la température ordinaire; elle se manifeste seulement avec une vitesse considérablement moindre; c'est ainsi qu'à la température de 265°, j'ai obtenu en quatre-vingt-dix heures le même effet de cristallisation que celui que présentait un échantillon conservé, à la température ordinaire, depuis onze années.

Cette observation ne me paraît pas sans conséquence pour certaines théories pétrographiques. En effet, s'il est déjà possible d'observer un changement d'état physique dans un agglomérat après onze années d'exposition à la température ordinaire, il est permis de penser que nombre de phénomènes de cristallisation, voire de formation de minéraux, dans les roches aggrégées par la pression, aux dépens de matières à l'état solide, peuvent être rattachés au défaut de rigidité complète de la matière à l'état solide, sans qu'il soit absolument nécessaire de faire intervenir l'action de dissolvants quelconques.

Je passe à présent au détail des expériences et des résultats spéciaux.

DESCRIPTION DES ESSAIS.

Les expériences ont eu lieu exclusivement sur des sulfures qui s'obtiennent facilement à l'état amorphe par précipitation et qui peuvent être lavés et séchés sans altération. Il a été fait choix : des sulfures d'argent : As^2S^5 ; d'antimoine : Sb^2S^5 ; de bismuth; de cuivre : CuS ; d'étain : SnS ; de cadmium, de plomb et de zinc.

La poudre bien sèche de chacun de ces sulfures a été *aggrégée* par pression, en cylindres, en vue de mettre seulement les grains de

poudre au contact : la pression a été ménagée de manière à obtenir des cylindres facilement *friables* entre les doigts et non une soudure plus ou moins forte, comme c'est le cas quand on agit sous pressions extrêmes.

Chaque cylindre a été coupé en deux parties; l'une de celles-ci, destinée à subir l'action de la chaleur, a été enfermée dans un tube en verre vidé d'air et scellé à la lampe; l'autre partie, destinée à servir de témoin, a été enfermée dans un tube à part. Enfin, j'ai soumis aussi à l'action de la chaleur de la poudre *non agglomérée* des sulfures, enfermée également dans un tube vidé.

Tous les tubes ont été portés ensemble dans le même thermostat à la température de 265°, excepté le sulfure d'arsenic, qui a été chauffé à 150° seulement pendant le même temps (*), savoir, pendant neuf jours, de 7 à 8 heures; la nuit, la chaufte était interrompue.

RÉSULTATS.

1^e *Sulfure d'argent* : Ag²S.

a. Le cylindre aggloméré s'est contracté et crevassé d'une manière notable. Sa couleur est devenue *gris d'acier*, avec éclat métallique prononcé; à la surface apparaissent des soulèvements anguleux produits par la cristallisation. Les grains de sulfure s'étaient soudés au point qu'il n'a pas été possible de briser, à la main, le cylindre malgré son état crevassé. Coupé à la pince, il a présenté une cassure cristalline d'outre en outre; elle rappelait entièrement celle d'un morceau d'acier trempé.

b. Le sulfure d'argent en poudre non comprimée a fait prise; il s'est agglutiné, mais sans donner une masse aussi solide que la précédente.

La poudre montre, au microscope, des traces évidentes de cristallisation; mais les cristaux n'ont pu grandir parce que leur alimentation était compromise par le défaut de continuité de la matière en poudre.

(*) Dans une première série d'essais, j'avais remplacé l'air du tube par de l'acide sulfhydrique; mais j'ai préféré vider les tubes pour me mettre à l'abri de la dissociation des sulfures que pouvait provoquer l'acide sulfhydrique.

En somme, dans une masse agglomérée de sulfure d'argent, l'élévation de la température provoque la formation de centres de cristallisation et par conséquent de cristaux assez grands pour être constatés à l'œil nu dans la cassure. Le résultat est surtout apparent quand on compare le sulfure chauffé avec celui qui ne l'a pas été; ce dernier est noir, sans éclat métallique, et le microscope ne permet pas de constater avec certitude une structure cristalline.

2^o *Sulfure d'antimoine : Sb²S₅.*

a. *Cylindre aggloméré de sulfure rouge.* Ce sulfure a abandonné un peu d'eau : il contenait par conséquent encore une certaine proportion d'*hydrate*. Sa couleur était, après la chauffe, d'un gris métallique; il avait la surface tapissée de cristaux visibles à l'œil nu. La masse était entièrement cristalline et très solide; les surfaces des crevasses étaient tapissées de cristaux isolés.

b. *Sulfure d'antimoine noir aggloméré.* Il a fourni un résultat analogue au précédent; la différence se trouve dans l'absence de cristaux *isolés* à la surface et dans l'absence de vapeurs d'eau.

c. *Sulfure d'antimoine rouge en poudre.* Il s'est converti en une poudre microcristallisée, mais qui est restée, pour ainsi dire, *meuble*.

3^o *Sulfure d'arsenic : As²S₅.*

Ce sulfure, qui a été chauffé seulement à 150° pour éviter sa fusion, n'a pas cristallisé. Il s'est agglutiné seulement en une masse, rappelant dans sa cassure l'orpiment qui a été fondu.

4^o *Sulfure de bismuth : Bi²S₃.*

a. *Sulfure aggloméré.* Est devenu très dur, avec éclat métallique à la surface. Il a cristallisé, mais en petits cristaux. Après avoir laissé ce sulfure trois jours de plus (en tout : douze jours) dans le thermostat, les cristaux sont devenus aussi grands que ceux qui s'étaient formés dans un autre cylindre après onze années d'exposition à la température ambiante. (Voir plus haut.)

b. *Sulfure en poudre.* Tout en ayant foncé de couleur, ce sulfure est devenu moins gris que le précédent. Il est passé à l'état cristallin, mais il a conservé, au toucher, l'état onctueux du graphite, propre à

la poudre primitive ; il tache les doigts, tandis que le sulfure d'abord aggloméré ne laisse plus de trace sur la peau.

5^o *Sulfure de cadmium* : CdS.

A un premier examen, ce sulfure apparaît comme n'ayant pas subi de changement, si ce n'est dans son état d'agglomération qui est devenu plus solide. Au microscope, on reconnaît nettement, par places, de petits bouquets de cristaux jaunes, transparents, à facettes triangulaires, rappelant complètement les pyramides de greenokite naturelle. Le sulfure de cadmium cristallise donc plus difficilement que les précédents; il y a tout lieu de croire qu'en prolongeant la durée de la chauffe, ou bien en élévant la température, on atteindra un résultat plus complet.

6^o *Sulfure de cuivre*.

a. *Sulfure aggloméré*. Le sulfure aggloméré par la pression est bleu foncé à la surface, avant la chauffe. Après avoir été chauffé, il s'est contracté considérablement et il est devenu une masse noire, très dure et très solide, formée d'un amas de cristaux microscopiques noir brillant.

b. *Sulfure en poudre*. Le sulfure de cuivre précipité et séché est vert foncé et sans trace de cristallisation. Chauffé, il devient noir, reste meuble, tout en se convertissant en cristaux microscopiques que l'on peut distinguer seulement sous un fort grossissement.

7^o *Sulfure stanneux* : SnS.

a. *Sulfure aggloméré*. Ce sulfure s'est comporté d'une manière particulière, en ce sens que sa modification physique a été accompagnée d'un changement chimique qui s'est opéré sur une partie de sa masse.

Environ la moitié est passée à l'état de sulfure stannique et d'étain, selon



réaction qui rappelle la décomposition bien connue de l'oxyde stanneux sous l'influence de la chaleur.

Le sulfure stannique a sublimé en partie en donnant de fins cristaux. Le sulfure stanneux restant a fourni de beaux cristaux rouge-

brun. Sa masse, très solide, présente des crevasses dans lesquelles on retrouve des particules d'étain. Sa surface a l'éclat métallique de l'étain, sans doute par suite de la présence de points de ce métal.

b. *Sulfure en poudre.* La poudre a également donné du sulfure stannique et de l'étain. Le sulfure stannique a sublimé, tandis que le sulfure stanneux, de couleur *noir-bleu*, est resté meuble.

8^e *Sulfure de plomb aggloméré.*

Il est devenu de couleur plus grise, sans éclat métallique proprement dit. Il s'est fortement agglutiné et présente, au microscope, une infinité de points brillants qui sont autant de facettes de cristaux. La cristallisation, dans le cas présent, n'a pas *fusionné* les petits cristaux en des individus plus gros.

9^e *Sulfure de zinc aggloméré.*

A subi peu de changements et n'a pas permis de reconnaître, avec certitude, s'il y a eu cristallisation ou non.

* * *

L'ensemble de ces résultats prouve, je pense, que les sulfures des métaux, comme ceux-ci mêmes, se soudent et éprouvent des modifications physiques, même dans l'état solide. La formation de cristaux ne nécessite donc pas toujours un état de la matière où la mobilité moléculaire est évidente comme dans l'état liquide ou gazeux. Le retour de la matière vers son état d'équilibre stable se poursuit toujours, mais avec une lenteur d'autant plus grande que la température est plus basse, ou mieux, que la solidité ou le frottement intérieur des molécules est plus prononcé (*).

Liège, Institut de chimie générale,
septembre 1895.

(*) Ces lignes étaient écrites quand j'ai eu connaissance du travail que M. Schott, d'Iéna, a fait sur la dilatation des verres, travail dans lequel il dit explicitement que *les particules du verre peuvent changer leurs positions relatives à une température bien inférieure à celle où le verre se ramollit.* (Voir *Ueber die Ausdehnung von Gläsern und über Verbundglas*, von Dr. SCHOTT, Berlin, Druck von L. Simion, 1892.) Je suis heureux de constater l'accord de mes expériences sur les sulfures avec l'observation de M. Schott sur les verres.

De l'influence du temps sur l'agglutination de la craie comprimée.

(*Bulletin de l'Academie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XXX, n^os 9-10, pp. 320-326, 1895.)

J'ai constaté, dès mes premières expériences sur la propriété des corps solides de se souder sous l'action d'une pression énergique, que l'effet obtenu était loin d'être également prononcé pour toutes les substances chimiquement définies. Les unes se sont soudées d'une manière plus ou moins complète, les autres, au contraire, n'ont fourni que des agglomérats plus ou moins friables. Le succès ou l'insuccès de l'expérience ne m'a pas paru pouvoir être attribué à une cause unique. On constate, par exemple, que la malléabilité de la matière ou sa plasticité ne sont pas des conditions exclusives d'un bon résultat; des fragments de soufre ou de bismuth, qui ne sont cependant pas des corps malléables ni plastiques, se soudent néanmoins sous pression, aussi bien que de la limaille de plomb ou d'étain. La dureté ne donne pas non plus une indication certaine sur l'issue de la compression des poudres, car le talc ou le gypse ont fourni des résultats bien moins complets que le nitrate de potassium ou le cuivre. On peut se demander si le phénomène de l'agglutination des fragments d'un corps solide n'a pas plutôt pour cause des *mouvements moléculaires spéciaux* semblables à ceux des liquides, mouvements qui pourraient avoir lieu avec une fréquence diverse au contact des fragments, chez les différentes espèces chimiques, pour une température déterminée. S'il en est ainsi, les corps se soudant bien seraient des corps se soudant *vite*, parce que, dans un temps donné, les mouvements moléculaires utiles se produiraient assez fréquemment, tandis que les autres corps ne donneraient un résultat imparfait, ou même *nul*, comme je l'ai constaté pour le carbone, que parce que pendant la durée de la pression ces mouvements intérieurs

ne se répéteraient pas un nombre suffisant de fois. Il découle immédiatement de cette remarque que le degré de soudure provoqué par la compression doit être une fonction du *temps* : telle substance qui donne un résultat défectueux à la suite d'une compression de quelques instants seulement, peut en donner un de plus en plus complet à la longue.

Cette conclusion est susceptible d'une vérification expérimentale ; aussi ai-je tenu à m'assurer, dès la constatation des résultats que je viens de rappeler à grands traits, si le temps exerce une influence appréciable sur l'agglutination d'une poudre soumise à une forte compression.

J'ai donc enfermé, en juin 1878, dans le compresseur à vis qui m'avait servi à faire mes expériences préliminaires (*), l'une des poudres dont l'agglutination avait laissé beaucoup à désirer, et j'ai abandonné l'appareil à lui-même, à la température du laboratoire, jusqu'à la fin du mois de septembre de cette année, c'est-à-dire pendant *dix-sept ans et trois mois*. Ce sont les résultats de cette longue expérience que je désire communiquer, à présent, à la Classe des sciences.

* * *

La substance soumise à l'essai était de la craie sénonienne, tout à fait blanche et complètement sèche.

Par une compression de 6000 à 7000 atmosphères durant quelques instants, elle avait donné seulement un agglomérat assez imparfait, plus friable que les bâtons de craie à écrire les plus mous.

Cette poudre fut enfermée dans l'appareil et l'écrou fut serré à *refus*. On peut admettre que pendant les dix-sept années de son emprisonnement la craie a été pressée par suite de la réaction élastique de l'acier du compresseur.

Lorsque j'ai desserré l'écrou, j'ai trouvé la partie du piston d'acier de l'appareil qui dépassait encore le cylindre, entièrement déformée ; elle avait été comme *pétrie* par la compression et remplissait les creux de l'appareil. Je cite ce fait parce qu'il nous donne un renseignement sur la grandeur de la pression qui s'est exercée sur la craie : elle a eu pour limite l'effort nécessaire pour produire une déformation permanente de l'acier.

(*) Voir *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 2^e série, t. XLV, p. 746, 1878.

Par suite du moulage du piston, il n'a pas été possible de faire sortir de l'appareil le cylindre de craie comprimée. J'ai donc dû me résoudre à scier l'appareil d'acier en deux parties pour mettre la craie à nu.

La scie a été conduite, toutefois, de manière à ne pas entamer la craie; les deux parties de l'appareil ont été, finalement, séparées par rupture.

La cassure a passé naturellement par la craie. Elle a permis de constater, tout d'abord, que la craie n'était plus blanche dans toute sa masse. Sur une épaisseur de 1 à 1,5 millimètre, depuis la surface de contact avec le cylindre du compresseur, elle était devenue *jaune d'ocre clair*, tandis que le milieu de sa masse avait conservé sa couleur blanche. Il s'était donc produit une diffusion d'un composé ferrique dans la craie malgré l'état solide des corps, les molécules ferriques ayant mis dix-sept ans pour pénétrer à 1^{mm}5 dans la craie. Ce résultat confirme d'une manière évidente d'autres observations que j'ai faites sur la diffusion des corps solides, et particulièrement celles qui se rapportent à la réaction chimique du sulfate de baryum et du carbonate de sodium à l'état solide et sous pression (*), réaction qui aboutit à un *équilibre chimique*, comme dans le cas où elle s'accomplit au sein de carbonate de sodium fondu.

On constate ensuite que la nature de la cassure de cette craie comprimée diffère profondément de la cassure de la craie agglomérée : au lieu d'être plus ou moins *droite*, elle est manifestement *conchoïde* et rappelle complètement celle de certains calcaires lithographiques.

La ressemblance est surtout frappante dans les parties où le composé ferrique a diffusé, parce que là, la couleur jaunâtre produit un rapprochement plus complet encore avec le calcaire lithographique.

La dureté de la masse a considérablement augmenté. Il n'est plus possible de tracer des lignes au moyen du cylindre comprimé, même sur une planche rugueuse. L'augmentation de la dureté n'a cependant pas été égale dans toute la masse. Vers les parties centrales, elle est relativement faible : on peut rayer le bloc à l'aide de l'ongle; mais à

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. X, p. 204, 1885.

la surface extérieure, la dureté se rapproche de celle du *marbre*, si elle ne l'égale pas complètement.

La surface extérieure du cylindre, qui a subi bien certainement la compression la plus forte, s'est montrée, en outre, particulièrement remarquable. Elle est entièrement *lisse*, comme enduite d'une glaçure, rappelant certaines surfaces, *dites de glissement*, que l'on observe assez fréquemment dans les roches anciennes.

A l'aide du microscope, on remarque nettement qu'elle est formée de grains *transparents* jusqu'à une profondeur de plus d'un demi-dixième de millimètre et de couleur plus ou moins brunâtre.

A l'endroit des cassures, on voit distinctement des surfaces planes, très petites il est vrai, mais dont la disposition ainsi que les contours anguleux font naître la pensée que l'on a affaire à des surfaces de *clivage*, par conséquent à une matière cristalline.

J'ai détaché, en grattant le cylindre au moyen d'une aiguille, des fragments de cette pellicule transparente et je les ai examinés au microscope dans la lumière polarisée. La plus grande partie de ces raclures paraissait opaque parce qu'elles étaient encore appliquées sur de la craie compacte et non transformée; une autre partie était translucide brun foncé; enfin, une faible proportion des raclures était bien détachée et rappelait les facettes constatées sur place dans les cassures. Ces parcelles-là sont restées lumineuses dans la lumière croisée, ou bien elles ont pris une teinte jaune-rose ou verte par place; d'autres s'éteignaient dans la lumière croisée; ces dernières étaient donc ou amorphes, ou bien des parcelles brisées perpendiculairement à l'axe optique.

J'ai comparé, dans les mêmes conditions, de la poudre fine de craie blanche non comprimée et je crois ne pas me tromper en disant que celle-ci ne m'a pas montré les phénomènes lumineux de la pellicule transparente.

Notre confrère M. G. Cesàro et M. Arctowski ont bien voulu examiner de leur côté ces produits; leurs constatations ont concordé avec les miennes.

* * *

Il résulte des observations précédentes que la durée de la compression se traduit d'une manière manifeste dans l'agglutination d'une poudre. L'état solide de la matière n'exclut pas complètement les

mouvements moléculaires de l'état liquide. Il paraît seulement que ceux-ci sont d'autant plus rares, ou plus contrariés dans leurs manifestations, que la température est plus basse. Les expériences que j'ai faites sur la soudure autogène des métaux au-dessous de leur point de fusion et sur la soudure des poudres de certains sulfures, parlent aussi en faveur de cette opinion.

Ce reste de liquidité, si l'on peut ainsi dire, qui serait la conséquence de l'absence de repos dans le mouvement relatif des molécules, n'a pas seulement pour effet de réparer des solutions de continuité dans des masses de corps solides; il permet aussi, à la longue, une *orientation* des molécules et détermine le passage de la matière à sa modification la plus dense, c'est-à-dire la plus stable. Celle-ci est aussi, presque toujours, un état cristallisé.

Si l'on embrasse ces phénomènes par une vue d'ensemble, on reconnaîtra, ensuite de l'expérience précédente, que des particules de corps solides, par exemple des grains de sable, rassemblés en un tas meuble dans les conditions ordinaires, demeureront indéfiniment sans se souder, sans former un grès, parce que le contact physique proprement dit fait défaut à ces particules. Entre les grains de sable il y a très souvent de l'humidité et toujours de l'air, dont la présence suffit pour isoler chaque grain. Mais si, à la suite d'une pression suffisante, l'air et l'eau sont exprimés, le contact réel sera établi et le travail de la soudure commencera et durera un temps plus ou moins long, selon les circonstances propres à l'espèce de matière comprimée.

Si celle-ci admet des états allotropiques plus denses, par exemple des états cristallins, elle cristallisera d'autant plus rapidement que la température sera plus convenable.

Les faits que j'ai pu observer contribueront peut-être à jeter quelque lumière sur la question de la solidification des roches dans la nature. Ils peuvent nous faire comprendre pourquoi, en général, les roches les plus solides et les plus compactes sont aussi les plus anciennes, et ils peuvent nous expliquer la présence de ces milliards de cristaux microscopiques que l'on a observés dans certaines roches, par exemple dans les phyllades, cristaux qui paraissent s'être développés même après le dépôt des alluvions nécessaires à la formation de ces masses neptuniennes.

Sur l'origine de la fissilité des phyllades et des schistes.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XXXV, n° 1, pp. 31-34, 1898.)

On a attribué l'origine de la *fissilité* des phyllades, ou, plus généralement, la *schistosité de certaines roches*, à la pression qui se serait exercée sur les terrains de sédiment, au cours des temps géologiques. Cette théorie s'appuie sur les résultats auxquels plusieurs expérimentateurs sont arrivés en soumettant à de fortes pressions de l'argile ou d'autres substances. La compression aurait divisé les corps *en feuillets* parallèles, le plus souvent, à la direction de la force agissante; le résultat aurait été surtout plus marqué lorsque la matière pouvait se laminer, fuir ou s'écouler sous la pression.

Je ne relèverai pas, dans cette note, combien peu, au dire des auteurs eux-mêmes, les produits obtenus imitaient la schistosité des roches naturelles, mais je signalerai qu'en répétant les expériences auxquelles je fais allusion, je me suis assuré que la pression *seule* est hors d'état de créer la schistosité. Si l'on comprime une poudre quelconque, *bien homogène*, on n'obtient qu'un conglomérat plus ou moins *solide*, ou, si l'on préfère, plus ou moins *friable*, suivant la nature des matériaux employés, sans qu'une division en feuillets apparaisse d'une manière évidente. Mais il en est autrement si la poudre manque d'*homogénéité*: alors il demeure des lieux ou des tranches moins bien solidifiées, correspondant aux substances moins *adhésives* que renferme la poudre; ils peuvent donner à penser que l'on a réalisé effectivement une masse schisteuse, si, toutefois, on ne juge pas le produit avec trop de rigueur.

Malgré les lacunes que présentent ces expériences, il me paraît que la condition première de la formation des feuillets des schistes

ou des phyllades n'est donc pas la *pression*, mais plutôt une *succession de compositions différentes* de la roche dès l'époque de sa formation, se répétant, pour ainsi dire, indéfiniment dans toute l'épaisseur de la masse.

Dans l'état actuel de nos connaissances sur la formation des terrains de sédiment, on n'entrevoit pas l'origine d'une variation, si souvent répétée, dans la composition des dépôts, variation qui aurait pour effet de produire une suite de surfaces de jointure de moindre résistance. Je me permets donc d'appeler l'attention sur un fait que j'ai mis en évidence dernièrement et qui me paraît de nature à jeter quelque clarté sur la question.

Dans mes recherches sur le *Rôle des composés ferriques et des matières humiques dans le phénomène de la coloration des eaux* (*), j'ai constaté que les matières humiques se précipitaient, combinées à l'oxyde ferrique et à l'oxyde aluminique, sous l'influence de la lumière solaire, tandis que dans l'obscurité leur dépôt était nul, ou à peu près.

D'après cette observation, le sédiment formé au fond d'une masse d'eau calme, c'est-à-dire dont le mouvement ne serait pas une cause de *brouillage*, doit varier continuellement le jour et la nuit. Après l'insolation, la proportion des matières humiques atteignant le fond de l'eau doit être plus forte; après un temps d'obscurité, elle doit, au contraire, être plus faible. Or on sait, par les innombrables observations faites à l'occasion de la recherche des plantes fossiles, qu'il suffit de la présence d'une feuille fossilifiée pour provoquer le clivage de la roche à l'endroit où le végétal a été emprisonné dans les temps primitifs. Il est donc admissible que des accumulations alternatives de matières humiques et de matières terreuses puissent produire, sous l'influence des agents de solidification qui ont opéré par la suite, des masses rocheuses à surfaces de clivage parallèles comme on en observe dans les ardoises et dans les schistes: chaque feuillet ultime d'une ardoise correspondant, dans cette manière de voir, à une alternative *de jour et de nuit*.

Si cette théorie est vraie, il faut, de toute nécessité, que la composition chimique des surfaces de clivage des phyllades diffère de la

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXIV, p. 578, 1897.

composition de la masse lorsque les substances carbonées n'ont pas disparu par oxydation ultérieure.

Pour m'assurer du fait, j'ai raclé, à l'aide d'un couteau, la surface fraîche du clivage d'un bloc de phyllade revinien, noir, des environs de Spa, et j'y ai dosé la proportion de carbone en brûlant la poudre dans un tube avec du chromate de plomb pour retenir les composés sulfurés. J'ai trouvé 1.47 % de carbone. Alors j'ai pulvérisé entièrement le phyllade et j'y ai dosé le carbone de la même manière; je n'y ai plus trouvé que 1.07 % de carbone.

Cette analyse établit donc que la surface de clivage est plus riche en carbone de 57.6 %, car

$$\frac{1.47 \times 100}{1.07} = 137.6.$$

L'évidence de ce résultat m'a engagé à communiquer provisoirement à l'Académie ma supposition au sujet du rôle de la lumière et des matières humiques dans la fissilité des roches. Je suis occupé, pour le moment, de la reconstitution artificielle des feuillets de sédiment par un procédé reproduisant celui qui me paraît avoir été réalisé dans la nature. Lorsque ces essais qui, selon toute apparence, dureront un temps assez long, seront terminés, je ne manquerai pas, quel qu'en soit le résultat, de les faire connaître. C'est alors aussi que je pourrai répondre aux questions subsidiaires de stratigraphie qui se posent naturellement au regard du problème de la schistosité et que j'ai cru devoir laisser intactes dans cette note préliminaire.

Liège, Institut de chimie générale,
le 7 janvier 1898.

La pression comme supplément de la température dans le phénomène de l'inflammation.

(*Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, pp. 257-261, 1901.)

Les réactions réalisées jusqu'à présent, sous l'influence de la pression, au moyen de corps solides en poudre, étaient caractérisées par une grande lenteur de l'acte chimique. La combinaison des corps mêlés n'avait lieu d'abord, comme on devait s'y attendre, qu'à la surface de contact des grains des poudres et ne gagnait, ensuite, la profondeur qu'à la faveur d'une *diffusion*; celle-ci est extrêmement lente, comme on le sait, dans les corps solides. En broyant le produit obtenu en premier lieu et en soumettant la poudre à une nouvelle compression, on augmentait beaucoup la proportion du corps composé. En répétant les opérations un certain nombre de fois, on arrivait alors, en quelques heures, à un résultat satisfaisant.

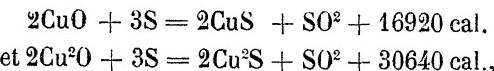
La conséquence naturelle de cette lenteur de la réaction a été que, dans aucun cas, il n'a pu se produire une élévation de la température suffisante pour permettre l'achèvement spontané de la combinaison. Ainsi, par exemple, bien que le cuivre en poudre passe complètement à l'état de sulfure quand, après l'avoir mêlé intimement à du soufre, on le chauffe en vase clos, le produit obtenu, à froid, par la compression seule, renferme toujours du cuivre non sulfuré, alors même que l'on emploie du soufre en excès. Ce cuivre libre ne disparaît que si le nombre des compressions successives est multiplié suffisamment. En un mot, la chaleur, réalisée pendant la combinaison des éléments, se dissipe; son intensité ne grandissant pas, la température d'inflammation, ou le point de réaction proprement dit, n'est jamais atteint.

Ces réactions sous pression doivent donc être rangées à côté des phénomènes de *combustion lente*, dans lesquels la chaleur de réaction, grâce à des circonstances particulières, ne se réalise pas assez rapidement pour provoquer une élévation de température entraînant la *combustion vive*.

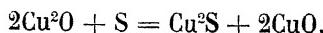
Partant de ce qui vient d'être rappelé, je me suis demandé s'il était possible de produire aussi la combustion lente du soufre ou d'autres éléments sous l'influence de la pression. Un résultat positif eût prouvé, d'une façon générale, que ce que l'on a nommé le *point d'inflammation d'un corps* ne marque vraiment pas la fin de la région en dessous de laquelle l'acte chimique ne s'accomplit plus, mais seulement la limite de vivacité de cet acte.

Je me propose de faire connaître brièvement ce que l'expérience a montré à cet égard jusqu'aujourd'hui, car le résultat, comme c'est le plus souvent le cas, ne répond pas complètement à ce que l'on pouvait attendre.

L'expérience à réaliser, savoir la combustion du soufre, ne pouvait se faire, évidemment, en comprimant du *soufre* et de l'*oxygène gazeux*; il est inutile de relever les obstacles que renconterait cette façon d'opérer. J'ai donc comprimé du soufre en poudre, au contact d'oxydes métalliques choisis de façon que la substitution du soufre à l'oxygène de l'oxyde, ainsi que la formation de SO₂ correspondant, représentent une *réaction exothermique*. Les oxydes de cuivre remplissent cette condition. On a en effet :



en prenant les nombres de Thomsen comme base du calcul (*). A la vérité, la réaction du soufre avec ces oxydes pouvait conduire à d'autres produits que ceux figurant dans les équations précédentes. On pouvait avoir, par exemple,



(*)

$$\begin{aligned} (\text{Cu}, \ 0) &= 47160 \text{ cal.}; & (\text{Cu}^2, \ \text{S}) &= 20270; \\ (\text{Cu}_2, \ 0) &= 40810 \text{ cal.}; & (\text{S}, \ \text{O}^2) &= 71720. \\ (\text{Cu}, \ \text{S}) &= 9760; \end{aligned}$$

parce que la compression favorise la formation des systèmes les plus denses. Dans l'exemple précédent, la somme des volumes moléculaires des corps donne, dans chaque membre de l'équation, respectivement :

$$\frac{2 \times 23.66 + 15.54}{62.86} > \frac{28.31 + 2 \times 12.35}{53.01},$$

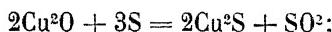
c'est-à-dire que le système de corps du second membre est moins volumineux que celui du premier. L'expérience a montré qu'il n'y a cependant pas trace de cette réaction, comme on va le voir.

Un mélange intime de $2\text{CuO} + 3\text{S}$, passé plusieurs fois à travers une étamine de soie afin de lui donner autant d'homogénéité que possible, a été comprimé jusqu'à la dernière limite que me permettait d'atteindre mon compresseur. On peut estimer la pression qu'il a supportée à près de 10000 atmosphères. La poudre, brunâtre à l'origine, s'est moulée en un cylindre noir, très solide, mais il ne s'est guère produit de réaction chimique, même après une durée de compression de vingt-quatre heures. En traitant un fragment pulvérisé du cylindre par de l'acide chlorhydrique en vue d'éliminer CuO, le soufre libre a apparu. Après lavage et dessiccation, il a été volatilisé dans un tube et il n'a laissé qu'un résidu si faible de sulfure de cuivre qu'on ne peut conclure avec certitude à une réaction. Je n'insisterai donc pas sur ce résultat négatif, d'autant plus que nous aurons à le reprendre plus loin.

Tout autre a été le résultat de la compression de l'oxyde cuivreux mêlé de soufre ($\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{S}$). Le nécessaire avait été fait également pour que le mélange fût aussi intime que possible.

La pression a été donnée, comme toujours d'ailleurs, avec une grande lenteur, en évitant les *à-coups*, afin de ne pas provoquer une élévation de la température. Si je répète la chose, c'est qu'elle a ici une importance particulière, comme on va le voir. La descente du piston du compresseur était réglée à l'aide de la vis de l'appareil, de façon à n'avancer que d'un peu plus d'un millimètre par minute. L'élévation de la température due à la compression ou au frottement est, dans ces conditions, absolument insensible. Les choses étant ainsi disposées, lorsque la pression supportée par le mélange atteint alors

environ 8000 atmosphères, un violent craquement se fait entendre : la résistance du piston à la descente est comme supprimée pendant un instant et il se dégage des joints de l'appareil un souffle d'*anhydride sulfureux* (SO^2). L'appareil, immédiatement ouvert, laisse voir un cylindre compact, noir, dur, parfaitement homogène. La température, estimée au toucher, pouvait être d'une cinquantaine de degrés. L'analyse fit reconnaître que ce cylindre est formé, quantitativement, de sulfure cuivreux Cu^2S , sans trace d'oxyde libre. La réaction chimique a donc eu lieu suivant



le départ de SO^2 , formé aux dépens d'une partie des éléments, a laissé un *vide* qui a causé la chute brusque du piston et le craquement qui s'est fait entendre.

En d'autres termes, la réaction de $2\text{Cu}^2\text{O} + 3\text{S}$ s'est produite dans toute la masse de la matière, au même moment, sitôt que les éléments se sont trouvés suffisamment rapprochés par la compression. La chaleur de la réaction, réalisée en un temps très court, n'a pu se dissiper ; elle a élevé la température au moins jusqu'au point d'inflammation de $2\text{CuO} + \text{S}$, de sorte que la réaction s'est achevée *rivement*, comme dans les conditions ordinaires.

La pression a donc produit, ici, le même effet qu'une inflammation. Il est sans doute permis de dire que la compression peut remplacer, dans une certaine mesure, l'élévation de la température pour *amorcer* la réaction. Si cette remarque est fondée, le point d'inflammation des combustibles devra être véritablement regardé comme dépendant de la pression, c'est-à-dire de la densité ou de la masse active du comburant. Le soufre, par exemple, qui s'enflamme, dans les conditions ordinaires, vers 250° , pourrait prendre feu à la température ordinaire, si l'oxygène était rendu suffisamment *massif* par une compression assez forte.

Pour connaître autant que possible, dans quelle mesure la pression avait supplié la température dans la réaction précédente, j'ai déterminé le point de réaction du mélange $2\text{Cu}^2\text{O} + 3\text{S}$ sous la pression ordinaire. A cet effet, j'en ai disposé un petit tas sur du mercure qu'on pouvait chauffer. Un thermomètre donnait la température du mercure. La combinaison du mélange eut lieu, une fois à 122° et une autre fois

à 150°; on peut regarder la température moyenne de 126° comme assez exacte.

La température du laboratoire ayant été de 25° lors des expériences, on peut dire qu'une pression d'environ 8000 atmosphères abaisse le point de réaction de $2\text{Cu}^2\text{O} + 5\text{S}$ de 126° — 25°, c'est-à-dire de près de 100°.

Enfin, pour me renseigner sur l'insuccès de la réaction de l'oxyde cuivreux avec le soufre ($2\text{CuO} + 5\text{S}$), j'ai essayé de déterminer aussi le point de réaction de ce mélange. Je ne suis pas arrivé à une donnée précise, parce que le soufre prend feu d'abord et que le mélange réagit alors à la faveur de la chaleur développée. Il est néanmoins établi que le point de réaction cherché doit être au-dessus de 250° (point d'inflammation du soufre), c'est-à-dire beaucoup au-dessus du point de réaction de l'oxyde cuivreux et du soufre ($2\text{Cu}^2\text{O} + 5\text{S}$). Il est donc à supposer que la pression devrait être beaucoup plus considérable pour produire un effet avec le mélange cuivreux qu'avec le mélange cuivreux et que je serai resté en dessous de la valeur utile. On remarquera d'ailleurs encore que le système $2\text{CuO} + 5\text{S}$ renferme beaucoup moins d'énergie potentielle que $2\text{Cu}^2\text{O} + 5\text{S}$: 16,920 calories contre 50,640, ou 1,8 fois moins; il est donc naturel qu'il faille un effort plus grand pour provoquer le changement chimique.

Je suis occupé de l'extension de ces expériences à d'autres systèmes chimiques, afin de vérifier la mesure dans laquelle les faits consignés dans cette note doivent être généralisés.

Liège, Institut de chimie générale,
20 septembre 1901.

Sur la cause de la direction du clivage des phyllades et des schistes.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique* [Classe des sciences], n° 2, pp. 150-154, 1892)

J'ai montré, dans un travail qui remonte déjà à quelques années (*), que la compression seule ne suffit pas pour provoquer la texture schisteuse des roches ou de certains corps.

Quand on soumet à une pression égale en tous sens (pression hydrostatique) la poudre *homogène* d'un corps quelconque, on obtient invariablement une masse compacte, plus ou moins soudée, suivant le degré de plasticité de la matière, mais sans *texture schisteuse*. Si, au contraire, la matière manque d'*homogénéité*, il se forme vraiment des masses schisteuses d'autant plus parfaites que la matière a pu mieux s'écouler, se laminer, sous l'action de la pression.

J'ai signalé aussi, dans le travail auquel je fais allusion, la différence de composition que l'on observe réellement à la surface des feuillets de schistes et dans leur profondeur : la surface des schistes noirs que j'ai examinés était plus riche en carbone, de près d'un tiers, que la profondeur. J'ai donc cru pouvoir regarder les sédiments comme divisés, dès leur origine, en couches de composition différente, l'origine de cette différence devant provenir de l'inégalité de la précipitation des matières humiques dans les moments d'insolation et d'obscurité.

(*) Sur l'origine de la fissilité des phyllades et des schistes. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e série, t. XXXV, pp. 31-34, 1898.)

Toutefois, cette manière de voir rencontrait une difficulté capitale dans la disposition actuelle des roches schisteuses. En effet, le dépôt des matières humiques ayant dû avoir lieu parallèlement au plan de l'eau, la direction de la schistosité devait se trouver toujours parallèle à la stratification, tandis qu'elle paraît en être indépendante. Mon travail était donc incomplet ; il laissait ouverte une question fondamentale ; il me sera permis de lui donner, à présent, la suite déjà annoncée, du reste, à la fin de la première note.

* * *

J'ai vérifié, en premier lieu, que l'interposition de matières humiques entre des lames d'argile empêchait celles-ci de se souder. A cet effet, j'ai versé, au fond d'une cuvette de porcelaine, successivement, de l'eau tenant de l'argile délayée en suspension et de l'eau de tourbière, attendant, chaque fois, que la dessiccation fût presque complète. La masse feuillettée ainsi obtenue a été soumise à la compression entre deux plateaux de fer dans un appareil à vis. Elle s'est étalée en largeur en conservant tous ses feuillets et elle a fourni un produit *clicable*, imitant très bien la texture schisteuse ; la solidité des feuillets laissait cependant à désirer. Un contre-essai, fait au moyen de couches d'argile superposées, sans intercalation de matières carbonées, a conduit, dans les mêmes conditions, à une lame homogène, non schisteuse.

Il est donc prouvé que les matières carbonées, humiques, empêchent l'argile de faire prise sur elle-même et qu'elles sont par conséquent favorables à la production de la texture schisteuse.

* * *

En deuxième lieu, j'ai disposé des feuillets alternants d'argile et de matières humiques, presque secs, à plat, horizontalement, dans un compresseur carré dans le fond duquel était pratiquée une fente de quelques millimètres de largeur et d'une longueur égale au côté du piston du compresseur. En donnant la pression, il est passé par la fente une *bande d'argile schisteuse*, dans laquelle la direction des feuillets se trouvait parallèle à celle du mouvement et, par conséquent, *perpendiculaire* à la direction qui leur avait été donnée à l'origine.

Cette expérience a été répétée également avec des lames de plomb graissées, superposées. La direction de ces lames est devenue aussi perpendiculaire à la première.

On voit donc que la direction du clivage d'une masse schisteuse ne dépend, immédiatement, ni de la disposition primitive des feuillets hétérogènes, ni même de la direction de la pression : elle est liée, au contraire, directement à celle du mouvement que la matière est obligée de suivre sous l'effort de la compression.

* * *

On doit donc regarder la texture schisteuse comme ne devant pas son origine exclusivement à une compression de la matière. L'attraction des particules comprimées n'a pas lieu d'abord dans la direction de la pression, comme plusieurs expérimentateurs l'ont pensé, pour devenir finalement perpendiculaire à celle-ci lorsque la pression a dépassé une certaine limite.

La fissilité ou le clivage d'une masse formée par compression est la conséquence d'un défaut d'homogénéité de la matière. Les diverses substances se soudent plus ou moins facilement sous forte pression. Si l'on comprime un mélange hétérogène, il se formera une masse également hétérogène au point de vue de la solidité. Alors, si les circonstances permettent un certain laminage, ou un écoulement même de courte durée, l'orientation des régions de solidité différente se fera parallèlement à la direction de l'écoulement et la texture schisteuse sera réalisée.

La nature des matières causant le *défaut d'homogénéité* peut être quelconque ; il s'ensuit nécessairement que la schistosité ne sera pas le propre d'une formation pétrographique déterminée : elle se rencontrera dans les formations plutoniennes aussi bien que dans les formations neptuniennes et elle ne devra vraiment faire défaut que dans les terrains qui se caractérisent par une homogénéité particulière, ou par l'absence de matières plastiques, alors même que la compression n'aurait pas manqué.

Sur la diminution de densité qu'éprouvent certains corps à la suite d'une forte compression et sur la raison probable de ce phénomène.

(*Bulletin de l'Academie royale de Belgique* [Classe des sciences], n° 42, pp. 1066-1082, 1903.)

On a généralement admis que la compression diminue, dans une certaine mesure, le volume spécifique des corps solides. Si, dans beaucoup de cas, ce fait peut trouver sa raison d'être dans l'existence de *vides* qui se combleraient, ou dans la présence de gaz qui seraient expulsés par la pression, c'est-à-dire dans des circonstances accidentelles, il n'en est pas moins vrai que l'on a regardé souvent la compression, particulièrement les actions mécaniques du martelage ou du passage à la filière, comme de nature à modifier, d'une manière permanente, les propriétés physiques des métaux. En un mot, la *densité* d'un corps n'a pas toujours été regardée comme une grandeur constante à une température donnée.

Comme suite à des recherches entreprises pour connaître l'effet de fortes pressions sur les corps solides en général, je m'étais demandé, il y a déjà longtemps (**), dans quelle mesure on pouvait augmenter la densité d'un corps. J'ai donc soumis à des pressions pouvant atteindre 20,000 atmosphères et durant un temps plus ou moins long, diverses substances, métaux ou sels.

J'ai constaté que la compression ne provoquait, en somme, qu'une

(*) Sur l'élasticité parfaite des corps solides chimiquement définis. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e série, t. VI, n° 14, 1883).

faible diminution permanente de volume, due, bien certainement, aux vides ou aux *craquelures* existant dans la matière soumise à l'expérience et qui se fermaient par la pression. Une fois cette diminution permanente de volume atteinte, le corps n'en subissait plus que de passagères. Il se condensait pendant l'exercice de la pression, mais il revenait exactement à son volume primitif sitôt que la pression venait à cesser. Il se comportait donc comme un corps gazeux, sous ce rapport, et l'on pouvait dire que l'élasticité des solides, dans le cas où ceux-ci se trouvaient soumis à une compression *hydrostatique*, c'est-à-dire égale dans tous les sens, était aussi parfaite que celle des gaz; comme pour ces derniers, la densité ne dépendait, à égalité de pression, que de la température.

Toutefois, j'avais constaté que pour quatre substances, savoir : le *plomb*, le *zinc*, le *sulfate d'ammonium* et l'*alun d'ammonium*, la densité, au lieu d'augmenter à la suite de la première compression, ou d'une compression subséquente, avait diminué, dans une certaine mesure, faible, il est vrai, mais plus grande cependant que les erreurs possibles d'observation. Par exemple, le sulfate d'ammonium avait passé de la densité 1,773 à 1,750 et le plomb de 11,501 à 11,492. Les différences de ces nombres : 0,025 et 0,009, dépassent l'erreur possible des déterminations, car celle-ci était comprise entre 0,004 et 0,002, dans les conditions du travail.

Je n'ai pas pu m'expliquer alors ce résultat aussi paradoxal qu'inattendu, mais j'ai cru devoir néanmoins faire connaitre les nombres obtenus et laisser à l'avenir le soin de décider si ces *irrégularités* dans la densité des corps avaient de l'importance, ou si elles étaient dues à un accident.

Aujourd'hui, mes observations ne sont plus isolées : les *variations anormales de la densité* paraissent être un fait général dont la théorie de l'état solide de la matière devra nécessairement tenir compte.

M. le Prof^r G. Kahlbaum, à Bâle, a déterminé, il y a quelques années, la chaleur spécifique et la densité des métaux qu'il avait purifiés par la distillation dans le vide, en vue de contrôler l'exactitude des constantes physiques généralement admises aujourd'hui.

Pour éliminer les erreurs pouvant provenir de la présence de bulles ou de solutions de continuité dans les métaux distillés, il les comprima jusqu'à 150,000 kilogrammes par centimètre carré, dans un milieu liquide (huile de ricin), afin de réaliser une pression bien

hydrostatique. Il constata que la densité des métaux augmentait d'abord avec la pression jusqu'à ce que celle-ci fût arrivée à environ 10,000 atmosphères, et *qu'elle diminuait* ensuite dans une mesure dépassant les limites des erreurs d'observation.

La relation de ces faits extraordinaires eut lieu au Congrès des Naturalistes allemands, à Hambourg, en 1901 (*). Quelques mois plus tard, M. le Prof^r Kahlbaum a exposé ses résultats d'une manière plus complète, dans une conférence qu'il a faite à Fribourg (Suisse) la même année (**). Il a établi, là, que des *irrégularités* dans les densités des corps, du genre de celles qui nous occupent, avaient déjà été constatées, avant les miennes, par exemple par Henri Rose, qui avait trouvé que la frappe de l'argent augmentait le volume de ce métal au lieu de le diminuer; mais, ajoute très justement M. Kahlbaum, ces *irrégularités* n'ont attiré, jusqu'ici, l'attention de personne, parce qu'elles n'étaient que des cas particuliers et non, comme dans ses propres expériences à l'aide des métaux distillés, un phénomène général. Le mérite de la découverte de la dilatation des corps par la pression appartient donc à M. Kahlbaum.

Mais si l'on doit regarder aujourd'hui comme établi que les corps *se dilatent*, dans certaines conditions, pendant leur *compression*, il reste néanmoins plus d'un point à élucider avant que l'on puisse regarder le phénomène comme bien connu.

Dans un entretien que j'ai eu le plaisir et l'honneur d'avoir avec M. Kahlbaum, nous nous sommes entendus pour poursuivre l'étude de ces phénomènes.

Je désire faire connaître aujourd'hui quelques observations nouvelles complétant celles que nous possédons déjà.

* * *

Dans les expériences de M. Kahlbaum, comme dans les miennes, les corps s'étaient déformés sous l'action de la pression; les uns s'étaient courbés, d'autres s'étaient raccourcis, tous portaient les marques d'une altération profonde de leur forme.

(*) *Phys. Zeitschrift*, 45 octobre 1901, p. 32.

(**) *Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel*, Bd XV, S. 24.

Cela étant, on peut se demander si la cause de la diminution de la densité ne doit pas être cherchée dans le fait même de la *déformation*. Il est certain, théoriquement du moins, qu'un corps plastique absolument homogène, mais de forme quelconque, doit devenir sphérique s'il est soumis à une pression hydrostatique suffisamment élevée. Or, pendant sa déformation, ce corps aura fonctionné comme s'il avait été partiellement liquide, et il n'est pas impossible qu'il ait pris alors, en partie au moins, la formation moléculaire ou particulière correspondant à l'état liquide, c'est-à-dire un arrangement moléculaire dans lequel le frottement intérieur soit plus petit.

En d'autres termes, il n'est pas impossible qu'un corps paraissant à l'état solide, renferme encore une certaine proportion de sa substance dans un état de *pseudo-fusion* dont l'extrême viscosité à basse température ne permettrait pas de la distinguer, immédiatement, de l'état solide vrai.

L'expérience peut nous renseigner sur ce point.

En effet, si la variation de la densité d'un corps pendant sa compression est vraiment le symptôme auquel on peut reconnaître qu'il a fonctionné comme un corps liquide, il faut que cette variation se traduise par une *diminution de la densité* dans tous les cas où le corps est moins dense à l'état liquide qu'à l'état solide et, au contraire, qu'elle se traduise par une *augmentation de la densité* dans le cas opposé. Le premier cas est le cas général; mais nous possédons un cas utilisable où le corps est plus dense à l'état liquide qu'à l'état solide : c'est celui du *bismuth*. On sait, en effet, d'après Marks (*), que la solidification de ce métal est accompagnée d'une dilatation de $\frac{1}{55}$ du volume du métal fondu.

Il faudra donc, si notre raisonnement est juste, que le bismuth qui aura flué sous pression, accuse une densité plus grande, tandis que d'autres métaux, tels l'étain, le plomb, le cadmium, l'argent, se dilatent dans ces conditions.

Pour remplir ce programme d'expériences, j'ai façonné des fils de divers métaux en comprimant ceux-ci dans un cylindre dont le fond était percé d'une ouverture. Le diamètre du cylindre était de 8 millimètres et celui de l'ouverture de 2 millimètres.

(*) *Berzelius Jahresbericht*, t. XI, p. 134.

Ces fils étaient donc formés de métaux *ayant flué*, à froid, dans une large mesure. Ils se distinguaient d'ailleurs, au premier examen, des échantillons obtenus par fusion. Le bismuth surtout était remarquable : il n'avait plus la fragilité ni l'aigreur du métal coulé ; il était flexible presque au même degré que l'étain. Avec un fil de 30 centimètres de long, j'ai pu faire un noeud sans provoquer de rupture. Toutefois, le métal n'admet pas de flexions répétées ; après la première ou la deuxième flexion, surtout si le pli est prononcé, il a repris toute sa fragilité. Cette manière d'être particulière du fil de bismuth pressé donne certainement à penser que le métal a changé d'état physique pendant qu'il fluait par l'orifice du cylindre.

Les fils des autres métaux étaient aussi plus flexibles, plus mous, que s'ils avaient été obtenus par fusion, mais à un degré moins évident. Il n'est pas à croire que la chaleur ait joué un rôle pendant la formation de ces fils, parce que la pression a été donnée lentement, en faisant manœuvrer une vis. Au surplus, s'il y avait eu un échauffement local, la chaleur aurait eu tout le temps de se perdre par conductibilité dans la masse métallique énorme du compresseur (*). Il me paraît que l'on doit regarder ces fils de métaux comme ayant été produits par un *écoulement à froid* du métal et comme étant donc des cas prononcés de déformation intérieure.

* * *

Il s'agit, à présent, de vérifier si la matière de ces fils pressés est vraiment dans un état physique particulier. Il suffit de s'assurer, pour cela, si un métal qui a flué à froid renferme plus ou moins d'énergie que s'il a cristallisé librement.

Il est clair que les *méthodes thermochimiques* ne peuvent être d'aucun usage dans le cas présent, parce que leur précision n'est pas assez grande. Il en est autrement de la *méthode électrochimique*, qui est d'une sensibilité exquise.

(*) On se rappelle sans doute que j'ai déjà montré, théoriquement et pratiquement, que quand la compression d'un corps se fait sans *à coup*, il ne se produit pas d'élévation de température sensible. J'ai comprimé de la poudre à tirer à plus de 40,000 atmosphères sans en provoquer la combustion. (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XII, p. 488, 1884.)

On sait en quoi consiste cette méthode. Si on plonge dans une électrolyte deux fils d'un même métal et que l'on ferme le circuit extérieurement à l'électrolyte, après avoir intercalé un galvanoscope sensible, on ne constate aucun courant de certaine durée si les deux fils sont *identiques*; mais si l'un d'eux est dans un état moléculaire différent, il s'établit un courant *durable* dont le sens est donné parce que le fil qui renferme le plus d'énergie devient anode (il se dissout), tandis que l'autre devient cathode.

J'ai donc coupé en deux les fils que j'avais préparés. L'une des moitiés a été réservée et l'autre moitié a été *recuite* dans une étuve, à une température un peu inférieure au point de fusion, pour lui permettre de reprendre son état normal. La question de savoir si le retour à cet état normal a été complet, oui ou non, reste ouverte; cela n'a d'ailleurs pas grande importance, puisqu'il s'agit plutôt de la constatation d'un fait que de sa mesure. Quoi qu'il en soit, je dirai que les fils recuits différaient, d'une manière évidente, des fragments réservés. Leur surface avait perdu son poli et on pouvait constater, à la loupe, surtout avec l'étain et le bismuth, une certaine texture cristalline qui faisait défaut d'abord. Le fil de bismuth était, au reste, devenu d'une grande fragilité.

J'ai préparé alors les électrolytes destinées à chacun des couples de fils. C'étaient des solutions de chlorures ou de nitrates, selon les cas, ainsi qu'en le verra dans le tableau suivant. En vue de mesurer la force électromotrice développée dans chaque métal, j'ai fait usage de la méthode bien connue de Poggendorff.

Pour chaque métal, je me suis assuré d'abord qu'en plongeant dans l'électrolyte des électrodes formées exclusivement à l'aide de *fils flués* ou de *fils recuits*, il ne se produisait pas de courant, si ce n'est au moment de l'immersion des électrodes. L'électrolyte était, naturellement, dans un thermostat. La température était de 20°.

En faisant alors des couples à l'aide d'une électrode de *fil flué* et une autre de *fil recuit*, j'ai obtenu, chaque fois, un courant caractérisé par sa constance, durant parfois toute une journée. Le tableau ci-après montre le *voltage* observé dans ces essais.

Ce tableau prouve qu'il y a vraiment une différence d'énergie entre les électrodes fluées et recuites. Le voltage n'est pas grand, il est vrai; toutefois, il est intéressant de remarquer qu'il est moins faible pour l'argent et le bismuth, qui sont aussi les métaux qui

Électrodes fluées.	Electrolytes.	Electrodes recuites.	Volts.
1. Étain	Sn Cl ₂	Étain	0,00011
2. Plomb	Pb(NO ₃) ₂	Plomb	0,00012
3. Cadmium . . .	Cd Cl ₂	Cadmium	0,00020
4. Argent	AgNO ₃	Argent	0,00098
5. Bismuth	Bi(NO ₃) ₃ + HNO ₃	Bismuth	0,00383

accusent, déjà à la simple inspection, la plus grande différence dans la comparaison d'un fil flué avec un fil normal. Mais la grandeur du voltage n'a qu'une importance secondaire dans l'examen qui nous occupe : c'est le *sens du courant* qui doit surtout fixer notre attention.

Avec les quatre premiers métaux, l'*électrode fluée* a toujours été *anode* (elle se dissolvait), tandis que l'*électrode recuite* a été *cathode*. Avec le bismuth, au contraire, le courant a marché en sens inverse : l'électrode fluée était *cathode* et l'autre *anode*.

Il résulte nécessairement de là que le bismuth flué a, relativement au métal normal, une autre formation moléculaire que les quatre premiers métaux. Si nous disons que, chez ceux-ci, le métal qui a flué, a fixé plus d'énergie, nous devons attribuer le contraire au bismuth. Or les quatre premiers métaux se dilatent quand ils fondent, tandis que le bismuth se contracte alors, ainsi que nous l'avons rappelé plus haut. Les changements constatés dans l'énergie des métaux qui ont flué sont donc dans le même ordre que les changements de volume qui accompagnent la fusion et l'on peut probablement conclure des uns aux autres. Il est bien entendu, toutefois, que l'énergie fixée ou perdue par les métaux qui ont flué à la température ordinaire, n'est pas nécessairement en relation simple avec la chaleur latente de fusion que l'on mesure à température plus élevée.

Afin de contrôle, j'ai varié les conditions de ces expériences.

Des tiges *coulées*, recuites et brillantes, d'étain ont été exposées à l'action d'une solution d'acide chlorhydrique faible jusqu'à apparition des figures de corrosion ; nous dirons, pour abréger, jusqu'à ce qu'elles fussent *damassées*.

Plongées alors dans l'électrolyte SnCl_2aq , elles n'ont permis de constater aucun courant, ce qui démontrait leur homogénéité.

L'une des tiges a été retirée alors de l'électrolyte, séchée, raclée, pour enlever le *damas*, et brunie à l'aide d'une agate. Replacée dans l'électrolyte, elle a développé un courant de 0,00015 volt, l'étain bruni étant anode.

Les conditions ont ensuite été renversées : la tige damassée a été raclée et brunie, tandis que celle qui avait été brunie a été damassée. Le courant s'est renversé, et, vingt-quatre heures après, la situation était encore la même. Les choses ont été renversées une troisième fois avec le même succès.

Ces expériences ont été répétées aussi avec des tiges de plomb et des tiges de cadmium ; elles ont donné les mêmes résultats. Il est à noter que le voltage était beaucoup plus élevé dans le cas du cadmium et qu'il suffisait de frotter une tige de cadmium damassé avec du papier de verre pour qu'elle devint anode. Toutefois, les expériences à l'aide du plomb et du cadmium sont plus délicates, à cause de la facilité avec laquelle ces métaux s'oxydent à l'air.

Enfin, au lieu d'employer des tiges coulées de ces métaux, j'ai fait usage de *rubans* formés par laminage à froid. Les résultats ont concordé avec les précédents. Quand on plonge deux rubans laminés d'un même métal dans une électrolyte, il n'y a pas de courant, si ce n'est dans l'instant de l'immersion. Mais si, après avoir traité l'un des rubans par un acide jusqu'à apparition du *damas* et l'avoir lavé parfaitement, on le plonge dans l'électrolyte, on constate qu'il est devenu cathode, tandis que l'autre ruban est anode.

Ces faits convergent tous vers le même point, savoir : qu'un métal qui a subi une déformation à froid, par la compression ou le laminage, renferme plus ou moins d'énergie moléculaire *dans les parties qui ont flué*; celles-ci se dissolvent généralement plus vite dans les acides, ou dans les électrolytes, que les autres.

Voyons, à présent, dans quel rapport se trouvent ces faits avec la densité des métaux.

M. Kahlbaum a déjà prouvé que le cuivre, le plomb, le cadmium, le zinc, l'antimoine, l'or et l'argent *se dilatent* quand ils sont comprimés au delà d'une certaine limite comprise entre 10,000 et 20,000 atmosphères.

Comme le bismuth et l'étain ne se trouvent pas parmi les métaux dont s'est occupé M. Kahlbaum, j'ai déterminé leur densité avant et après leur *flux* sous pression. Il était surtout de grand intérêt de connaître la densité du bismuth, puisqu'il fait exception à la règle de dilatation suivie par les autres métaux au moment de la fusion. Comme complément, j'ai déterminé aussi la densité de mes échantillons de plomb et d'argent.

Les résultats sont réunis dans le tableau suivant. Ils se rapportent à la *densité brute*, à la température de 46°.

Métaux	Densité du métal flué.	Densité du métal laminé.	Densité du métal recuit.	Differences.
Plomb . .	14,3354	11,3348	11,3440	-0,0059 à -0,0062
Étain . .	7,3044	7,3046	7,3137(*)	-0,0126 à -0,0121
Cadmium .	8,6358	8,6603	8,6633	-0,0075 à -0,0030
Argent . .	10,2483	10,2534	10,2696	-0,0211 à -0,0163
Bismuth	9,8522		9,8354	+0,0168

On le voit, la déformation des métaux par des actions mécaniques produit un changement dans leur densité *de même signe* que celui qui est provoqué par la fusion.

A l'appui de ce fait, je signalerai que J.-S. Stas, dont les travaux ont été regardés, à juste titre, comme des modèles de rigueur et

(*) Les fils d'étain recuits *crient* quand on les plie, tandis que les fils flués ne donnent rien à entendre.

d'exactitude, nous apprend (*) que la densité de l'argent est sujette à des variations notables, suivant le traitement auquel il a été soumis. De l'argent pur, privé de gaz et laminé, avait une densité de 10,48752 à 0° et, après recuit, sa densité était devenue 10,49454. Un autre échantillon, qui avait la densité 10,49272 après laminage, a donné 10,54615 après avoir été chauffé dans le vide. L'augmentation de la densité a donc été de 0,00702 et 0,05341, c'est-à-dire bien supérieure aux erreurs possibles.

Plus récemment, M. L. Grunmach (**) a déterminé la densité d'une barre d'acier Siemens-Martin qui avait été soumise à une traction jusqu'à déformation permanente. Il a constaté que les sections de cette barre qui ne s'étaient pas déformées avaient gardé leur densité première, tandis que la section déformée était devenue spécifiquement plus légère; la différence est

$$7,835 - 7,795 = 0,040$$

et

$$7,833 - 7,783 = 0,050.$$

Conclusions.

Il résulte de l'ensemble des faits qui sont l'objet de cette note, conjointement avec ceux qui ont déjà été mentionnés dans mon étude *Sur l'élasticité parfaite des corps solides chimiquement définis* (***) , que la compression ne diminue le volume d'un corps solide que si celui-ci ne peut pas fluer, c'est-à-dire changer d'état moléculaire. Pour réaliser cette condition, il faudrait soumettre une sphère parfaite d'un solide entièrement homogène à une compression hydrostatique. Alors seulement on pourrait faire prendre au corps donné sa densité maxima caractéristique et démontrer l'élasticité parfaite de la matière.

(*) De l'argent (Œuvre posthume). (*Mém. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XLIX, 1892.)

(**) *Ann. der Phys. u. Chemie*, Neue Folge, t. LXVII, p. 227, 1899.

(***) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. VI, n° 11, 1883.

Si, au contraire, une déformation du solide est possible, intérieurement ou extérieurement, la densité, loin d'augmenter sous l'action de la pression, pourra diminuer chez les corps qui se dilatent quand ils fondent, tandis que, autant que l'on en peut juger par le cas encore isolé, il est vrai, du bismuth, la densité augmente chez les corps qui se contractent pendant la fusion.

Si l'on cherche à concevoir comment ces variations de densité peuvent se produire, on est amené à penser que l'*état solide vrai* doit être dû à une formation ou à une structure moléculaire incompatible avec des déformations sensibles ou avec un déplacement latéral notable des molécules; ce serait, dans la plupart des cas, l'état de condensation maximum de la matière et partant l'état renfermant le moins d'énergie disponible, c'est-à-dire l'état de plus grande stabilité.

Si un effort mécanique s'exerce sur ce *sólido* *vrai* et s'il dépasse la résistance que celui-ci peut lui opposer, la déformation forcée sera subordonnée à un changement de structure intérieure. Devant fluer ou s'écouler, la matière prendrait l'état répondant le plus complètement à la mobilité requise : les corps moins denses à l'état liquide se dilatant alors, malgré la compression, et les corps plus denses à l'état liquide se contractant.

Dans cet ordre d'idées, un corps passant pour être dans l'*état solide*, dans les conditions ordinaires de la pratique, ne serait pas nécessairement une masse homogène; il serait formé, sans doute, encore de particules à l'état solide vrai, mais celles-ci se trouveraient comme prises dans un réseau de matière ayant les qualités d'un corps liquide, en première ligne : la *faculté de fluer*.

La structure cristalline d'un métal devra donc nécessairement disparaître dans une certaine mesure par les déformations mécaniques. C'est bien ce qu'on observe chez les métaux, par exemple chez le bismuth, l'étain, le zinc, etc. (voir plus haut), quand on les travaille au marteau, au laminoir, ou par la pression (emboutissage, estampage). Mais on devra admettre aussi que la faculté de prendre une structure répondant à l'état liquide proprement dit se trouvera à des degrés divers dans des corps différents; il pourra même en exister qui n'auront pas, ou presque pas, cette faculté. Ceux-là ne pourraient donc pas se déformer, à froid, par l'action seule de la pression, sans se briser en un nombre plus ou moins grand de fragments.

L'aigreur de certains métaux pourrait être due à cette circonstance. Plus généralement, la plasticité de la matière sous pression, telle que je l'ai constatée, il y a déjà longtemps (*), serait en relation directe avec sa faculté de prendre une *formation intérieure fluide* sous l'action de la pression.

Mais l'état liquide de la matière ne se caractérise pas seulement par la propriété de fluer ; il se manifeste aussi par la facilité avec laquelle se rétablit la cohésion quand son exercice a été suspendu ; par exemple par la facilité avec laquelle se soudent et se confondent les gouttes, ou les parties d'un même liquide, au simple contact. Il m'est permis de rappeler, à ce propos, les recherches que j'ai faites sur la soudure des corps par la pression et de dire que j'ai constaté, en effet, que le résultat a été chaque fois d'autant plus complet que la matière pouvait mieux fluer sous pression. Les corps vraiment aigres, tels que le quartz, le carbone, etc., ne se sont jamais soudés quand j'ai comprimé leur poudre, même sous des pressions extraordinaires.

Je ne m'étendrai pas davantage, pour le moment, sur les conséquences que l'on peut déduire des considérations et des faits précédents ; je ne montrerai pas non plus combien les phénomènes de *diffusion des solides sous pression*, ainsi que les *réactions chimiques* provoquées entre eux dans les mêmes conditions, trouvent à présent une explication commode ; je me bornerai, pour terminer, à dire que je me propose de poursuivre ces recherches sur certains corps cristallisés transparents, afin de déterminer dans la mesure du possible, par les moyens optiques dont nous disposons aujourd'hui, jusqu'à quel point la déformation produite par la compression modifie l'état cristallin ou cristallisé de la matière. L'importance que ces questions peuvent avoir pour l'étude des phénomènes qui accompagnent la *flexion* des corps, particulièrement des métaux, ainsi que pour l'étude de la *résistance mécanique* des métaux, dans des conditions variées de température et de pression, ainsi que de leur *stabilité moléculaire*, en justifie un examen aussi complet que possible.

Liège, Institut de chimie générale,
novembre 1903.

(*) Recherches sur la propriété que possèdent les corps de se souder sous l'action de la pression. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XLIX, p. 323.)

Sur la décomposition de quelques sulfates acides à la suite d'une déformation mécanique.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique* [Classe des sciences], n° 3, pp. 290-309, 1904.)

On sait aujourd'hui que la compression n'a pas toujours pour effet de diminuer le volume des corps sur lesquels elle s'exerce : quand elle a dépassé une certaine limite, différente d'une substance à une autre, elle a, au contraire, pour suite une *dilatation* de la matière. Ce fait, que j'ai pu observer, il y a déjà longtemps (*), sur quelques substances, a été généralisé récemment par G. Kahlbaum (**).

Dans une note insérée dans le numéro de décembre dernier du *Bulletin de l'Académie*, j'ai montré que le *bismuth* fait exception à la règle générale : il ne se dilate pas sous forte compression, comme le font les autres métaux, mais il se condense de plus en plus. Si l'on fait attention que le bismuth se distingue des autres métaux par ce qu'il ne se dilate pas, comme ceux-ci, quand il entre en fusion, mais qu'il se contracte au contraire, on n'est pas éloigné de penser que le phénomène paradoxal de la dilatation d'un corps pendant sa compression est en relation étroite avec la *déformation* qu'il éprouve du chef de l'action mécanique à laquelle il se trouve soumis.

J'ai dit, à titre d'hypothèse, dans la note rappelée plus haut, que les déformations mécaniques des corps solides provoquaient, sans

(*) Sur l'élasticité parfaite des corps chimiquement définis. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e série, t. VI, 1883.)

(**) *Physik. Zeitschrift*, p. 32, 1901, et *Abhandl. der naturf. Gesellschaft in Basel*, t. VI, p. 21.

doute, un changement de la structure moléculaire en ce sens qu'elles faisaient prendre au corps la formation intérieure répondant à l'état *liquide*, et cela en dehors d'une élévation notable de la température.

Si cette manière de voir est exacte, on peut s'attendre à trouver la *densité* des corps diminuée toutes les fois que l'on opère avec une matière se dilatant pendant la fusion, tandis qu'on pourra la trouver plus grande dans le cas contraire. Il m'a paru également que cette considération était de nature à fournir une explication facile de la plasticité des corps solides, ou bien aussi de leur fragilité. Les corps seraient d'autant plus plastiques, sous les fortes pressions, qu'ils prendraient plus facilement la structure moléculaire à laquelle correspond l'état liquide. Dans les cas où cette condition ne serait pas remplie, le corps se briserait dès l'instant où il ne pourrait plus résister à la déformation que lui imposent les forces mécaniques en jeu.

Cette hypothèse, qui ne s'appuyait alors que sur la particularité présentée par le bismuth comparativement aux autres métaux, demandait un contrôle complémentaire.

Je désire faire connaître aujourd'hui quelques résultats d'expériences entreprises à cette fin sur certains sels; ils contribueront peut-être à éclairer la question.

* * *

Voici la pensée qui a servi de guide dans ces expériences.

Si la déformation mécanique d'un corps est de nature à provoquer un changement dans la structure moléculaire de celui-ci, de manière qu'une partie, au moins, du solide accuse les propriétés caractéristiques de l'état liquide, il est probable qu'en agissant sur des corps composés on constatera leur décomposition lorsque ceux-ci résultent de la combinaison d'un *constituant solide* et d'un autre *liquide* à la température ordinaire. La décomposition pourra même s'achever d'autant plus complètement que le constituant liquide s'échappera plus facilement pendant la compression. Les corps composés qui répondent à la condition énoncée sont très nombreux.

Les cristaux renfermant de l'eau de *cristallisation* sont du nombre; il en est de même des *sulfates acides*.

Ce sont ceux-là qui ont servi de matériel pour les recherches actuelles. On peut, par exemple, regarder le sulfate acide de sodium comme renfermant, *potentiellement*, le sel neutre et l'acide sulfurique et s'attendre à ce que la déformation mécanique du corps composé réalise l'acide sulfurique à l'état liquide et l'exprime, au moins partiellement, de la masse comprimée.

On a fait usage de tous les sulfates acides alcalins, depuis celui de *lithium* jusqu'à celui de *césium*, afin de constater comment se modifie la stabilité de ces corps d'un terme à un autre de la série.

Il importe de toucher encore un point essentiel avant de passer à l'exposé des faits observés.

On se rappelle sans doute que j'ai déjà produit la décomposition de quelques corps par la seule compression (*); mais alors ces corps avaient été choisis parmi ceux dont le volume moléculaire est *plus grand* que la somme des volumes des constituants. Par exemple, le volume moléculaire de l'*hydrate de sulfure d'arsenic* ($\text{As}_2\text{S}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est 188.2 (d'après sa densité, qui est 1.88), tandis que celui de As_2S_5 étant 71.5 et celui de l'eau 6×18 ou 108, leur somme : 179.5 est plus petite que le volume du composé. Aussi est-ce avec facilité que ce sulfure hydraté se décompose sous l'influence d'une compression hydrostatique.

Dans le cas qui nous occupe aujourd'hui, il ne s'agit plus seulement de savoir si la compression décompose les corps tels que l'*hydrate de trisulfure d'arsenic*, mais de vérifier si, même quand le volume moléculaire du composé est *plus petit* que la somme des volumes des composants, la compression produit un effet chimique lorsque l'on permet à la matière de se déformer mécaniquement.

Il ne s'agira donc plus, dans ce qui va suivre, de *compression hydrostatique simple*, mais plutôt d'un véritable *pétrissage* ou *laminage* de la matière, en un mot, du phénomène qui accompagne le *flux* (ou écoulement solide) de certains corps à l'état solide.

Pendant ce laminage des corps solides, il doit se produire une certaine élévation de température. On pourrait lui attribuer l'origine des phénomènes de décomposition que l'on va constater, mais il n'en

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XII, p. 409, 1887, et t. XXX, p. 199, 1895.

est rien cependant. En effet, la pression a toujours été donnée lentement, par la manœuvre d'une vis, de façon à éviter les *à-coups* qui eussent produit une élévation de température locale ; en outre, le compresseur étant tout en métal, devait fonctionner comme un *refroidisseur* parfait, d'autant que sa masse était infinie, pratiquement, par rapport au poids de matière comprimée, poids qui ne dépassait jamais 5 grammes. Je ne suis pas parvenu, au surplus, à enflammer de la poudre à tirer en la soumettant aux mêmes essais. On peut donc être certain que la température ne monte pas même au point de fusion du soufre.

* * *

Nous examinerons d'abord les *volumes moléculaires* des sulfates dont nous nous sommes servi.

Substances.	Densités admises.	Observations nouvelles.	Poids moléculaires.	Volumes moléculaires de
$\text{Li}_2\text{S}_4\text{O}$	2.210 (*)	2.228	140	$2\text{LiHSO}_4 = 98.4$
LiHSO_4	—	2.423	404	$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 102.3$
Na_2SO_4	2.655 (*)	—	142	$2\text{NaHSO}_4 = 98.6$
NaHSO_4	2.742 (**)	2.435 à 13°	120	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 106.4$
K_2SO_4	2.670 (*)	—	174	$2\text{KHSO}_4 = 118$
KHSO_4	2.355	2.302 à 13°	136	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 148.4$
Rb_2SO_4	3.614 (**)	3.596 à 16°	266	$2\text{RbHSO}_4 = 425.8$
RbHSO_4	—	2.892 à 16°	182	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 426.9$
Cs_2SO_4	4.243 (**)	4.250 à 16°	360	$\text{CsHSO}_4 = 136.6$
CsHSO_4	—	3.352 à 16°	229	$\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 437.7$

(*) Tabellen von LANDOLT UND BÖRNSTEIN.

(**) DAMMER, Suppl., pp. 460 à 468.

Nous pourrons combler, de cette façon, quelques lacunes dans la connaissance de la densité de ces corps et rectifier même une erreur, assez forte, qui se trouve reproduite dans tous les ouvrages que nous avons pu consulter, sur la densité du *sulfate acide de sodium*.

Les sulfates acides ont été préparés en fondant ensemble, à la plus basse température possible, les quantités équivalentes de sulfates neutres, purs, et d'acide sulfurique. Il s'agit donc exclusivement, pour l'instant, de sulfates acides ne renfermant pas d'eau de cristallisation.

La densité a été prise par la méthode hydrostatique, au sein de benzène pur, et rapportée à l'eau par le calcul.

Pour rendre la comparaison plus aisée, on a réuni les résultats des observations, tant anciennes que nouvelles, dans le tableau de la page précédente, où figurent d'ailleurs aussi les données relatives aux *volumes moléculaires* des sulfates acides et aux volumes de leurs constituants.

N. B. Le volume moléculaire de H_2SO_4 a été calculé en prenant 1.842 pour la densité de cet acide ; on a alors : 98 : 1.842 = 55.2.

Il résulte de la comparaison des nombres figurant dans la dernière colonne de ce tableau que le volume moléculaire des sulfates acides alcalins est toujours *plus petit* que la somme des volumes de leurs constituants. D'après cela, une simple compression hydrostatique ne peut provoquer leur décomposition, et si celle-ci se produit néanmoins à la suite de déformations mécaniques, c'est que celles-ci sont de nature à atteindre la structure moléculaire. C'est ce que nous verrons dans le paragraphe suivant.

Remarquons encore que la densité généralement admise pour NaHSO_4 , d'après les travaux de Playfair et Joule, est trop grande de plus de 40 %. En l'acceptant, on trouve pour le volume moléculaire de NaHSO_4 le nombre 87.6, qui est tout à fait en dehors de la norme fournie par l'ensemble des autres sels.

* * *

Nous arrivons à présent aux résultats obtenus à la suite des *déformations mécaniques*.

Pour réaliser la déformation désirée, on a comprimé les sulfates acides dans un cylindre en acier dont le fond était percé d'un trou.

La matière fluait lentement par cet orifice sitôt que la pression était assez grande. En outre, le piston compresseur a été façonné de manière à ne pas fermer absolument le cylindre; il descendait donc en quelque sorte dans la matière et la laminait fortement contre les parois du cylindre.

1. — *Sulfate acide de lithium.*

Le sel préparé par fusion, absolument sec, donne naissance, par suite de sa déformation, à de l'*acide sulfurique libre* qui s'écoule, d'une manière visible, mêlé de sel solide, par l'orifice du compresseur. On a séparé la partie du sel qui avait flué de celle qui était restée en masse sous le piston, et on a dosé le lithium dans chacune d'elles, par calcination, jusqu'à retour de la matière à l'état neutre Li_2SO_4 .

On a trouvé :

	Partie qui a flué.	Partie qui n'a pas flué.	Le Li_2SO_4 renferme	Le LiHSO_4 renferme
Li % . .	5.62	7.39	12.72	6.73

Ce résultat est frappant : le sel LiHSO_4 s'est partagé sous l'action de la déformation en une partie plus acide, renfermant moins de lithium que la matière première, qui s'est écoulée en partie, et une autre, moins acide, qui est restée dans le cylindre. Il est facile de calculer, à l'aide des nombres précédents, que la partie qui a flué renfermait environ 17% d'acide sulfurique libre; elle peut se traduire, approximativement, par la formule $9\text{LiHSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$, qui montre mieux la proportion d'acide devenu libre.

A la suite de ce résultat, on a préparé du sulfate acide de lithium hydraté $\text{LiHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en dissolvant le sel sec dans de l'acide sulfurique hydraté chaud et en laissant cristalliser la masse.

Les cristaux desséchés dans un exsiccateur ont donné 5.85 % de lithium à l'analyse, tandis que $\text{LiHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en renferme, théoriquement, 5.73.

Ce sel donne abondamment un liquide acide pendant la compres-

sion. Le résidu solide resté dans le cylindre du compresseur a donné 10.8 % de lithium à l'analyse. A l'aide de ce renseignement, on calcule que ce résidu solide devait se composer de

$$87.43 \% \text{ de Li}_2\text{SO}_4, \text{ et}$$
$$12.57 \% \text{ de LiHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}.$$

Ce sel hydraté est donc beaucoup plus *fragile* que le précédent.

Il est à supposer que si la compression pouvait s'exercer de manière que toutes les parties de la matière essayée participent à une déformation mécanique égale et suffisante, tout en permettant un écoulement complet de l'eau et de l'acide sulfurique, la décomposition s'achèverait tout à fait.

2. - *Sulfate acide de sodium.*

Le sel acide sec NaHSO_4 , obtenu par fusion, s'est montré d'une rigidité telle qu'il n'a pas été possible de le faire fluer en exerçant même la pression la plus forte compatible avec la solidité de l'appareil. En ouvrant le cylindre du compresseur, on a trouvé un bloc de sel compact accusant un commencement de *flux* autour du piston, mais sans résultat décisif au regard de la décomposition.

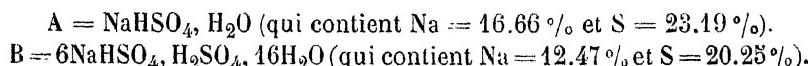
On a procédé alors à la préparation de sels *hydratés*.

En soumettant à la cristallisation une solution du sel précédent dans de l'acide sulfurique additionné d'une proportion égale d'eau, on a obtenu, d'abord, de gros prismes. Soit A ce sel. Après, il s'est formé de fines aiguilles d'un autre sel : désignons-le par B.

L'analyse de ces sels a donné :

	Sel A.	Sel B.
Na.	16.26 %	12.33 %
S	23.63 %	20.03 %

D'où l'on déduit les formules :



La densité du sel A a été trouvée égale à 2.105 à 15°; on en déduit pour $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ le volume moléculaire 65.6; or le volume moléculaire de NaHSO_4 étant 49.5 et celui de H_2O , 18, on a, pour la somme des deux, 67.5, donc la compression seule ne doit pas provoquer la décomposition de ce corps.

En soumettant ce corps aux déformations mécaniques, on constate qu'il n'y a pas de décomposition certaine, la température étant de 10°. La partie *non fluée* du sel contenait Na = 16.67 % contre 16.26, différence qui ne permet pas de conclure.

Mais en opérant à une température plus élevée, à 30°, la décomposition commence; le sel flué contient alors 17.25 % de Na, et si l'on opère à 40°, on y trouve 18.28 % de Na.

Le sel perd principalement son *eau d'hydratation*. Si l'on admet, par hypothèse, que celle-ci n'entraîne pas d'acide, on peut calculer que 64.5 % de la quantité d'eau possible ont été expulsés lors de la compression à 40°. *

Quant au sel B, il est très fragile. Comprimé à la température du laboratoire (10° ce jour-là), il donne beaucoup de liquide acide. La masse restée dans le compresseur a fourni Na = 18.81 % à l'analyse. Comme le sel NaHSO_4 contient 19.17 % de Na, on peut en conclure que le sel B devient presque totalement du sulfate acide NaHSO_4 par la déformation. La décomposition s'arrête alors, ce qui est conforme au fait mentionné plus haut.

A titre de contrôle des résultats précédents, on a préparé un sulfate acide de sodium en saturant un mélange d'acide sulfurique et d'eau, en proportions à peu près égales, de sulfate de sodium cristallisé ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) à la température de 50° environ et en laissant refroidir. Il s'est formé des cristaux dont la composition était : $5(\text{NaHSO}_4) + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$; en effet, on a :

	Analyse.	Calcul.
Na.	13.93	13.93
S	22.84	23.30

Ce sel perd totalement son eau quand on l'abandonne dans le vide

sec, après un mois environ. Le sel restant répondait à la formule $5(\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4)$; en effet, on trouve :

	Analyse.	Calcul.
Na	46.83	46.47
S	27.52	27.50

Il paraît abandonner plus facilement quatre de ses molécules d'eau, car on obtient la composition suivante après quelques jours de dessiccation dans un exsiccateur, sous pression atmosphérique, $5\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, car :

	Analyse.	Calcul
Na	45.37	45.29
S	25.62	25.63

(On trouve dans Dammer, t. II, 2, p. 161, que Brindley a déjà obtenu le sel $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Comme il l'a formé en chauffant $\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ entre 200° et 300°, il ne pouvait obtenir, naturellement, les produits hydratés dont il est fait mention ici.)

Si l'on soumet le sel à $7\text{H}_2\text{O}$ aux déformations mécaniques à la température de 40°, il y a dégagement abondant de liquide acide; la partie qui n'a pas flué était sèche en apparence; elle a donné, à l'analyse :

$$\begin{aligned} \text{Na} &= 49.45 \% \\ \text{S} &= 26.56 \% \end{aligned}$$

c'est-à-dire qu'elle représentait le NaHSO_4 pur; celui-ci contient, en effet :

$$\begin{aligned} \text{Na} &= 49.46 \% \\ \text{S} &= 26.66 \% \end{aligned}$$

Ainsi donc, le laminage du sel a eu pour effet de dégager complètement l'acide sulfurique et l'eau qui formaient corps avec le NaHSO_4 ; mais, ici aussi, la décomposition n'a pas été plus loin.

Enfin, si l'on opère à l'aide du sel à $5\text{H}_2\text{O}$, à la température du laboratoire (16°), il y a dégagement d'eau. La partie restée dans le compresseur renferme :

$$\begin{aligned}\text{Na} &= 16.66 \% \\ \text{S} &= 26.84 \%,\end{aligned}$$

c'est-à-dire qu'on doit la regarder comme répondant à la formule $5\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (voir plus haut pour la composition). Il en résulte qu'à basse température, l'eau cède la première aux efforts mécaniques. C'est d'ailleurs dans l'ordre des affinités.

Pour vérifier l'effet produit par une température plus élevée sur ce sel à $5\text{H}_2\text{O}$, j'ai chauffé le compresseur à 80° . Pendant le travail mécanique, il s'est écoulé beaucoup de liquide acide. Le résidu demeuré dans l'appareil renfermait :

$$\begin{aligned}\text{Na} &= 19.20 \\ \text{S} &= 24.40.\end{aligned}$$

Ces nombres se rapprochent beaucoup de ceux que demande la formule NaHSO_4 , savoir $\text{Na} = 19.16$ et $\text{S} = 26.66$, mais le *défaut* de S engage à calculer le rapport atomique $\frac{\text{S}}{\text{Na}}$ qui est naturellement l'*unité* dans NaHSO_4 . On trouve :

$$\frac{19.20}{24.40} : \frac{23}{32} = 0.835 \quad \text{d'où : } \frac{0.762}{0.835} = 0.912 = \frac{\text{S}}{\text{Na}}.$$

Le rapport étant plus petit que l'*unité* d'une grandeur dépassant de beaucoup les erreurs possibles dans un dosage si simple que celui du Na et du S, on en doit conclure qu'une certaine proportion de NaHSO_4 a dû passer à l'état de Na_2SO_4 , très approximativement en quantité telle que le produit final devrait avoir une composition donnant 11Na pour 10S , car $\frac{10}{11} = 0.909$; ce qui se traduirait par

la formule : $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 9\text{NaHSO}_4$. En un mot, à une température plus élevée, il n'y a pas que le H_2SO_4 combiné à NaHSO_4 qui cède, mais le NaHSO_4 lui-même commence à se disloquer sous l'influence des efforts mécaniques. Il est probable qu'en opérant à une température plus élevée encore, les résultats seraient aussi plus complets et que l'on arriverait à dégager tout l'acide sulfurique contenu, en puissance, dans le sulfate acide de sodium.

5. — *Sulfates acides de potassium, de rubidium, de césum.*

La stabilité, ou la solidité, de ces sulfates est telle qu'aucun d'eux ne se décompose sous les efforts mécaniques, même quand on opère à une température peu différente de 100°. Ce résultat négatif est à rapprocher du fait que ces sulfates acides se décomposent bien plus difficilement que les précédents sous l'influence de la chaleur. Il paraît donc exister une certaine connexion entre la stabilité chimique et la stabilité mécanique.

On a préparé aussi du sulfate de potassium renfermant une proportion plus grande d'acide libre, en dissolvant le sel KHSO_4 dans de l'acide sulfurique chaud, dilué d'eau, et laissant ensuite cristalliser par refroidissement.

Il s'est formé des aiguilles cristallines dont la composition peut être exprimée par la formule $2\text{KHSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, car on a :

	Analyse.	Calcul.
K	12.30	12.30
S	25.36	25.43

Ce sel n'a pas résisté aux efforts mécaniques, non plus que les sels de sodium analogues dont il a été question. A la température ordinaire déjà, il s'est dégagé beaucoup de liquide. Le corps solide resté

dans le compresseur avait approximativement la composition KHSO_4 , H_2SO_4 , H_2O , car on a :

	Trouvé.	Calcule.
K	14.77	15.14
S	25.12	25.39

On voit donc qu'une quantité notable d'acide sulfurique est devenue libre pendant le travail mécanique.

On n'a pas préparé de sels plus acides avec les sulfates de rubidium et de césium.

* * *

En vue de vérifier plus complètement encore la part qui revient à la déformation mécanique de la matière dans les phénomènes précédents, on a soumis à la compression seule d'abord, et ensuite à la déformation, des mélanges intimes de sulfate acide de sodium sec avec divers oxydes basiques : PbO , CuO , HgO , Ag_2O , également secs.

Pour réaliser la compression simple, sans déformation mécanique notable, on a enserré la poudre des mélanges à examiner, dans le cylindre du compresseur, entre deux petits pistons de cuivre bien ajustés. Ces pistons, s'écrasant encore sous l'action de la pression, fermaient le cylindre d'une manière complète et empêchaient un laminage un peu notable de la matière.

Dans ces conditions, les poudres employées sont devenues des cylindres compacts, très solides, mais sans apparence de réaction chimique. La grande solidité de ces cylindres fait cependant présumer qu'une réaction peut avoir eu lieu à la surface des grains sans avoir gagné la profondeur. La preuve en est que la couleur du mélange n'a pas changé.

Par exemple, le mélange $2\text{NaHSO}_4 + \text{CuO}$ est noir et il est resté noir après la compression, tandis que les produits de la réaction : $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, sont blanches ou peu s'en faut.

Tout autre est le résultat quand une déformation mécanique

accompagne la compression. Alors la couleur du mélange change rapidement et la réaction s'achève au point que la neutralisation du sel acide a lieu totalement.

On peut constater ces faits plus simplement encore. Il suffit de broyer énergiquement le sulfate acide de sodium et l'oxyde de cuivre dans un mortier en agate pour voir la couleur foncée de la poudre primitive devenir plus claire et la réaction s'achever lentement au point que toute la matière peut être dissoute dans l'eau sans qu'il demeure de résidu de CuO. L'eau produite pendant la réaction paraît se combiner aux sels à mesure de sa formation, car le produit final est sec et blanc ; il ne perd que très peu de son poids quand on l'abandonne dans un exsiccateur.

Résumé et conclusions.

Il résulte de ce qui précède que les sulfates acides des métaux alcalins ne résistent pas tous, chimiquement, à une déformation mécanique. Ceux qui dérivent du lithium et du sodium, et surtout les sulfates renfermant une plus grande proportion moléculaire d'acide sulfurique et d'eau d'hydratation, se décomposent alors de manière à abandonner une grande partie de leur eau et une quantité assez notable d'acide sulfurique pour qu'il y ait même production d'une certaine quantité de sulfate neutre. Les sulfates dérivant des métaux alcalins de poids atomique plus élevé résistent à la décomposition, du moins dans les conditions de température et de pression qui ont été réalisées.

La décomposition dont il s'agit ici n'est pas la conséquence immédiate de la compression, c'est-à-dire de la simple diminution de volume provoquée par la pression, mais elle est le résultat du *laminage* ou du *pétrissage* de la matière.

Il résulte donc de là que la *déformation mécanique* peut produire la décomposition de certains corps ; elle semble agir alors à la manière d'une élévation de la température et peut remplacer complètement celle-ci. Un corps solide résiste d'autant mieux à la décomposition par déformation, dans un groupe donné de substances, qu'il est plus réfractaire à l'action de la chaleur. Il est à remarquer aussi que les combinaisons dites *moléculaires* paraissent résister moins bien aux déformations mécaniques que les combinaisons *atomiques* propre-

ment dites. Si cette observation se vérifie par la suite, il y aura sans doute lieu de faire une distinction *mécanique* réelle de ces deux ordres de combinaisons.

La cause de cette décomposition *mécanique* trouve une explication aisée si l'on admet (*) que, pendant sa déformation mécanique forcée, le corps solide peut prendre l'état moléculaire dans lequel le frottement intérieur est plus faible, en d'autres termes, qu'il passe alors à un état de *pseudo-fusion* ou *pseudo-liquéfaction*, en tout ou en partie, de même que, dans d'autres circonstances, la compression favorise le passage d'un état allotropique à un autre. Alors il est concevable que les corps composés susceptibles de donner naissance, par changement de structure moléculaire, à des corps liquides véritablement, à la température de l'expérience, ne passent pas seulement à un état de *pseudo-liquéfaction*, mais qu'ils se décomposent dans leurs constituants, au moins pendant toute la durée de l'acte mécanique. Si, par les dispositions prises, on permet à la partie liquide de se dégager, le phénomène pourra être constaté; dans le cas contraire, il échappera généralement à l'observation.

Cette décomposition des corps solides par voie de laminage ou d'écoulement, à la température ordinaire, peut nous éclairer sur certains phénomènes de métamorphisme fréquemment observés en géologie, pour l'explication desquels on a été obligé de recourir à l'hypothèse, souvent peu probable, d'une élévation locale de la température. Il arrive parfois, on le sait, que la composition des roches n'est pas la même dans les parties qui portent les marques d'un flux ou d'un écoulement. On trouve là des minéraux microscopiques dont l'origine n'est pas claire. Il est permis de se demander si leur formation ne rentre pas dans l'ordre des faits qui viennent d'être touchés, et si l'écorce terrestre n'a pas été le siège d'un vaste travail *mécanico-chimique* qui a éliminé, ou transformé, les corps qu'elle renfermait à l'origine, de telle sorte qu'il ne subsiste plus aujourd'hui que ceux dont la stabilité mécanique a pu triompher des efforts de destruction auxquels ils se trouvaient soumis.

Je me propose de compléter ces recherches.

Liège, Institut de chimie générale,
mars 1904.

(*) Voir ma note *Sur la diminution de densité des corps par compression.* (Loc. cit.)

Sur les modifications subies par quelques phosphates acides à la suite d'une compression ou d'une déformation mécanique.

(Bulletin de la Société chimique de Belgique, t. XXI, pp. 91-103, 1907.)

J'ai montré, il y a déjà longtemps, que la compression provoque la combinaison de certains corps, tandis qu'elle cause, au contraire, la décomposition d'autres corps.

Suivant la règle générale qui s'est dégagée de mes expériences sur ce sujet, la combinaison a lieu lorsque le volume spécifique du corps composé résultant est plus petit que la somme des volumes de ses composants. C'est le cas le plus fréquent : il se trouve facilement démontré, surtout par la formation de plusieurs sulfures : de ceux d'argent, de cuivre, de plomb, de magnésium, etc., etc. La compression agit alors dans le sens de l'acte chimique, de même que lorsqu'elle s'exerce sur un gaz en dessous de la température critique, elle agit dans le sens de la liquéfaction et favorise ou détermine celle-ci.

Dans le cas où le volume du corps composé est plus grand que la somme des volumes de ses composants, il y a décomposition. La preuve en a été fournie, surtout, par la décomposition de l'acétate double de calcium et de cuivre (*), ainsi que par la décomposition du sulfure d'arsenic hydraté (**).

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XII, p. 409, 1887.

(**) *Id.*, t. XXIV, p. 21, 1892.

Des recherches plus récentes ont montré que ces phénomènes chimiques n'étaient pas aussi simples qu'ils le paraissaient d'abord et qu'ils étaient dominés par une action mécanique dont la puissance était telle que la direction, ou le sens, de la réaction chimique pouvait en être complètement renversé. En effet, si la compression de la matière solide a lieu de manière à permettre à celle-ci de s'écouler, ou de fluer par un orifice, on constate que les molécules prennent la *formation* correspondant à l'état liquide et que c'est à cette condition seulement que l'écoulement du solide a lieu. La preuve en est donnée par le fait étrange et à coup sûr paradoxal, de l'augmentation de volume subie par les solides quand ils se trouvent soumis à une compression hydrostatique telle qu'ils se trouvent alors déformés. J'ai constaté ce phénomène déjà en 1885 (*). Il a été confirmé et largement généralisé par G. Kahlbaum (**), que la mort a enlevé trop tôt à ses amis et à ses travaux. Plus récemment, j'ai fait voir (***) que la raison de cette dilatation paradoxale se trouvait vraiment dans un changement de l'état moléculaire des corps, car si l'on plonge dans une électrolyte deux tiges du même métal, mais dont l'une a été dilatée par la compression, et qu'on les relie par l'intermédiaire d'un galvanomètre, on constate un courant permanent allant du métal dilaté vers l'autre. Dans le cas du *bismuth*, qui se contracte, au contraire, quand il se liquéfie, le sens du courant est renversé, ce qui démontre la question.

Comme conséquence de ces faits, on pouvait s'attendre à voir se produire de véritables réactions chimiques dans les corps composés, convenablement choisis, lorsqu'on les soumettrait, de même, à une déformation mécanique. L'expérience a confirmé cette prévision. J'ai constaté que le sulfate acide de lithium se décompose quand on le fait fluer mécaniquement, en acide sulfurique qui s'écoule et en sel neutre, alors que, cependant, la réaction inverse devrait se produire d'après les relations de densité des corps : le volume moléculaire de $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ étant plus grand que celui de 2LiHSO_4 (102.5 contre 98.1) (iv). J'ai pu constater de même la décomposition de quelques sulfates acides hydratés de sodium.

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. VI, 1883.

(**) *Abhandl. der naturforsch. Gesellschaft in Basel*, t. XV, p. 21, 1901.

(***) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique* (Classe des sciences), p. 4066, 1903.

(iv) *Journal de chimie physique*, t. II, p. 499, 1904.

J'ai tenu à vérifier si ces résultats ont le caractère d'un fait général. La question valait la peine, je crois, d'être poursuivie, car elle comprend l'explication de plus d'un cas de *métamorphisme* observé dans les roches et resté obscur jusqu'à présent ; elle nous dit, en somme, que nous ne pouvons pas regarder la composition des corps solides comme immuable, pas plus que nous ne pouvons prendre la *rigidité*, ou la *forme*, comme définition de l'état solide.

Les recherches actuelles ont porté sur les *phosphates primaires de calcium, de sodium et de lithium*. On verra qu'elles confirment le fait qui vient d'être rappelé. Elles apportent aussi une légère contribution à la solution d'une question plus spéciale, celle de la rétrogradation des phosphates acides, si souvent agitée dans la fabrication des produits destinés à l'agriculture et encore sans solution satisfaisante aujourd'hui. A ce titre, elles peuvent peut-être n'être pas sans quelque intérêt pour les applications de la chimie.



I. — *Phosphate primaire de calcium.*

Ce sel a été préparé en dissolvant de la chaux pure dans la quantité nécessaire d'acide phosphorique. La solution a été évaporée dans le vide sec et les cristaux obtenus ont été lavés à l'éther additionné d'un peu d'alcool absolu (*) pour les débarrasser complètement de l'acide phosphorique libre qui pouvait les souiller. On a obtenu de la sorte une poudre cristalline blanche, *non déliquecente*. Je mentionne ce fait parce que l'on ne paraît pas encore d'accord sur l'hygroscopicité de ce sel (**). Les cristaux avaient exactement la composition : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ils étaient complètement solubles dans l'eau.

Ils ont été soumis à la compression dans un cylindre formé de deux moitiés s'appliquant l'une sur l'autre suivant un plan axial, frettées à refus et serrées dans un étau. La pression a été donnée lentement, à l'aide d'une vis. Elle a été poussée jusqu'à la limite de résistance

(*) En opérant le lavage à l'aide d'alcool, comme l'a recommandé Stoklasa, je ne suis pas parvenu à obtenir un produit se dissolvant complètement dans l'eau.

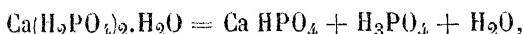
(**) Voir DAMMER, *Lchrbuch der anorg. Chemie*, t. II, p. 520.

du piston d'acier employé et elle a été telle, alors, que la matière comprimée a écarté les deux parties du cylindre, malgré les frettes et le serrage de l'eau, de près de 1 millimètre et qu'elle a flué, en partie, dans les fentes ainsi formées. La partie fluée du sel et la partie non fluée ont été recueillies, chacune à part. Elles n'étaient plus complètement solubles dans l'eau, ni l'une ni l'autre. Après les avoir finement pulvérisées, on les a traitées par de l'eau froide. La poudre provenant de la partie qui *avait flué* a laissé un résidu insoluble de 0.27 %, et la poudre de l'autre, un résidu insoluble de 5.75 %. Il résulte donc de là que la partie du sel qui a flué a subi une altération $5.75 : 0.27 = 21.5$ fois plus forte que l'autre.

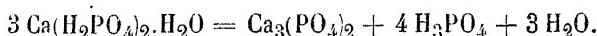
Dans une autre expérience, faite avec du phosphate acide préparé par l'action de l'acide nitrique sur le phosphate CaHPO_4 , les résultats ont été les mêmes au point de vue *qualitatif*, mais non au point de vue *quantitatif* : la proportion de matière insoluble dans la partie non fluée n'a plus été que le quart de celle de la partie fluée.

La cause de l'insolubilité partielle et différente des parties fluées et non fluées se trouve dans la mise en liberté d'acide phosphorique et d'eau ainsi que dans leur inégale répartition entre ces parties. On s'en est assuré facilement en lavant le produit obtenu, avant sa pulvérisation, à l'aide d'éther ; celui-ci a entraîné de l'acide phosphorique qui a été caractérisé par les moyens ordinaires.

L'acte chimique produit par la déformation mécanique peut s'exprimer comme il suit :

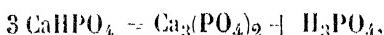


ou bien ainsi :



En analysant le résidu insoluble, on pourrait faire cesser l'indétermination du problème, mais cette analyse est difficile, sinon impossible à exécuter, par suite de la faible proportion de résidu insoluble laissé par la partie du sel qui n'a pas flué (0.27 %, voir plus haut). On peut se tirer d'embarras d'une manière plus commode. En effet, si le phosphate de calcium CaHPO_4 résiste à la déformation mécanique, il est clair qu'il représente alors le *terminus* de la réaction

précédente, et nous devrons adopter la première des deux équations. Si, au contraire, le sel CaHPO_4 se décompose et rétrograde vers $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2$ suivant :



on devra regarder la seconde équation comme exprimant complètement la réaction.

On a, en conséquence, préparé du phosphate de calcium secondaire pur, par précipitation. Le produit obtenu répondait à la formule $\text{CaHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Comprimé dans les mêmes conditions que le phosphate primaire, ce sel a abandonné un peu d'eau. Celle-ci ne renfermait pas trace décelable d'acide phosphorique ; par conséquent, la compression a détaché seulement une partie de l'eau du sel sans libérer d'acide phosphorique. La conclusion s'impose : le sel $\text{CaHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ne rétrograde pas par la pression.

La quantité d'eau dégagée pendant la compression de ce sel est, toutefois, assez grande. En effet, avant la compression, on obtenait 29.57 d'eau en calcinant 100 parties de sel ; après la compression, on n'a plus trouvé que 25.79 et une autre fois 25.52 % d'eau ; la différence est donc 5.58 à 5.85 %. Si on rapporte cette différence au poids de l'eau contenue dans le sel, on obtient 49.00 à 49.91 %, soit donc près du *cinquième* de la quantité totale.

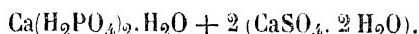
La composition du phosphate après la compression se rapproche donc beaucoup de la formule $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui accuse 20.95 % d'eau. C'est vers cette composition que s'achemine d'ailleurs le $\text{CaHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ quand on l'abandonne dans le vide sec. Après quelques jours, on n'a plus trouvé que 22.70 % d'eau, soit bien près de 20.95.

On doit donc regarder les trois molécules d'eau du $\text{CaHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ comme retenues par des forces inégales. L'une d'elles rompt son attaché avant les deux autres, quand une force, mécanique ou physique, exerce une action suffisante.

* * *

Ces résultats montrent que la déformation mécanique d'un corps solide peut donner lieu à une décomposition quand l'un des produits

de la décomposition peut prendre une formation moléculaire en rapport avec l'état liquide et s'éliminer, au moins partiellement, avec la matière qui flue; mais ces résultats ne contribuent pas directement à l'explication du phénomène de la *rétrogradation* observé dans l'industrie des phosphates calciques. Jamais, en effet, on n'a à compter, dans les fabriques, avec des pressions de l'ordre de celles qui ont été mises en jeu ici. En outre, le phosphate acide de calcium de l'industrie n'est jamais pur; il se trouve toujours mêlé d'autres matières, parmi lesquelles se trouve, le plus souvent, sinon toujours, le *sulfate de calcium*. Si l'on fait abstraction des matières qui se rencontrent accidentellement, on doit assigner la formule suivante au *superphosphate industriel*, en égard à sa formation à l'aide d'acide sulfurique sur le phosphate tricalcique :



Il est donc intéressant de vérifier si la présence du sulfate calcique exerce une influence sur la rétrogradation par la déformation mécanique.

A cette fin, on a mêlé intimement du phosphate acide de calcium, complètement soluble dans l'eau, avec du sulfate de calcium récemment précipité. Pour répondre aux conditions moléculaires données plus haut, il faut pour 1 en poids de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1.565 de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le mélange a été opéré en broyant finement les deux substances dans un mortier d'agate. Dans cette opération, on exerce naturellement une certaine pression sur la matière et il convient de s'assurer si celle-ci est en état de produire un effet, c'est-à-dire de provoquer la rétrogradation du phosphate acide.

Voici les données de l'analyse qui a été exécutée à cette fin :

Prise d'essai : 2^{gr}1615. Cette quantité contient x de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et 1.565 x de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; on a donc la relation

$$x + 1.565x = 2.1615;$$

d'où l'on déduit :

$$x = 0.9140.$$

La prise d'essai a été épuisée par de l'eau froide. Il est évident que dans le cas où la rétrogradation aurait été nulle, l'eau aurait dissous les 0^{er}9140 de phosphate calcique et se serait chargée, par conséquent, d'une quantité d'acide phosphorique à laquelle correspondent 0^{er}8051 de pyrophosphate de magnésium, comme il est facile de le calculer. Or, au lieu de 0^{er}8051 on n'a obtenu que 0^{er}4564 de pyrophosphate de magnésium. Une partie notable du phosphate soluble est donc devenue insoluble. La mesure exacte de cette rétrogradation est donnée par la différence 0^{er}8051 — 0^{er}4564 = 0^{er}3687, et la proportion pour cent, par

$$\frac{0,3687 \times 100}{0,8051} = 45,2;$$

en un mot, pendant le broyage du mélange dans le mortier d'agate, 45,2 % du phosphate soluble disponible sont devenus insolubles dans l'eau.

Voyons maintenant quelle est l'action exercée par une compression énergique sur ce mélange.

L'opération a été conduite comme il a été dit plus haut : la pression a été poussée aussi loin que possible.

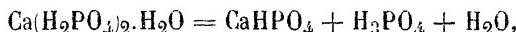
Voici, pour ce cas, les données de l'analyse du produit formé : Prise d'essai : 2^{er}0420, correspondant à 0^{er}8806 de Ca(H₂PO₄)₂.H₂O. Épuisée par l'eau froide, cette prise a fourni 0^{er}5612 de Mg₂P₂O₇ au lieu des 0^{er}7756 correspondant au poids de la prise. La rétrogradation a donc été de 0^{er}7756 — 0^{er}5612 = 0^{er}4144, et la proportion pour cent s'exprime par

$$\frac{0,4144 \times 100}{0,7756} = 53,4;$$

elle a donc été poussée plus loin.

Dans une opération de contrôle, on a trouvé de même 52,8 %, résultat qui concorde d'une manière très satisfaisante avec le précédent, en égard aux conditions de ces expériences.

Si l'on admet, pour la raison énoncée dans un paragraphe précédent, que la rétrogradation conduit au phosphate secondaire de calcium, selon



on peut calculer que la partie insoluble dans l'eau (CaHPO_4) vaut moléculairement 136, alors que $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ valent 116, et qu'ensuite une rétrogradation complète rend insoluble

$$\frac{136 \times 100}{136 + 116} = 53.9 \% \text{ du phosphate primitif.}$$

L'accord étonnant entre ce nombre et ceux qu'a fournis l'analyse des produits comprimés peut donner à penser que, vraiment, la rétrogradation a lieu suivant l'équation chimique précédente et même qu'elle est complète. Pourtant cette conclusion est erronée.

En effet, si elle était exacte, il y aurait de l'acide phosphorique libéré pendant la rétrogradation, et celui-ci devrait réagir avec le sulfate de calcium et mettre en liberté de l'acide sulfurique jusqu'à production d'un équilibre chimique.

Il est donc nécessaire de s'assurer de la présence de l'acide sulfurique *libre* dans le produit obtenu, pour être fixé.

A cette fin, la solution obtenue en traitant le produit comprimé par de l'eau froide, solution qui doit donc renfermer du phosphate acide de calcium, du sulfate de calcium et, éventuellement, de l'acide sulfurique libre, a été traitée par de l'alcool jusqu'à précipitation complète du sulfate de calcium. Dans le liquide filtré, limpide, *il n'a pas été possible de déceler de l'acide sulfurique*, non seulement pas en quantité en rapport avec les données de plus haut, mais pas même *en trace*. La raison de la rétrogradation paraît donc se dérober ici comme elle s'est dérobée dans les recherches de chimie appliquée.

Un fait, toutefois, est établi : c'est que l'addition du sulfate de calcium a facilité la rétrogradation d'une manière énorme. La cause de la rétrogradation doit donc être cherchée, de toute nécessité, dans la présence du sulfate de calcium.

Une question qui se pose tout naturellement alors, est celle de

savoir si le phosphate acide de calcium et le sulfate de calcium ne donnent pas, dans les conditions réalisées, une *solution solide*, sorte de combinaison moléculaire, instable peut-être, mais néanmoins assez solide pour résister à l'action désagrégante de l'eau. Il n'est pas difficile de répondre à cette question. En effet, si la combinaison présumée se produit vraiment, elle ne doit pas nécessairement retenir les cinq molécules d'eau que contient le mélange $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, de telle sorte que l'élimination de l'eau pendant le mélange pourrait être un signe de la réaction. En tout état de cause, il est intéressant de s'assurer du fait.

A cette fin, j'ai préparé de nouveau le mélange



en broyant intimement les constituants, puis j'ai vérifié, par pesées successives, la perte d'eau qu'il éprouvait dans une atmosphère sèche, jusqu'à constance du poids.

Comme contrôle, on a mis de même en observation du $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en poids égaux respectivement à ceux qui composaient le mélange, dans des exsiccateurs différents.

Après neuf jours, le poids du mélange a cessé de diminuer. Il avait perdu alors 0^o2608 d'eau sur un poids primitif de 2^{gr}1663, soit donc 12.03 %. Le phosphate acide de calcium n'avait rien perdu pendant le même temps et le sulfate de calcium 0^o0007 seulement, sur un poids primitif de 0^{gr}5591, soit donc 0.42 %.

Le résultat est donc frappant; les constituants du mélange gardent leur eau, ou à peu près, quand ils sont séparés, mais ils en perdent plus de la moitié quand ils sont mêlés; car la proportion d'eau *volatile* contenue dans le mélange est 20.55 %. Il est possible que si le mélange avait été fait à la presse au lieu d'avoir été exécuté à la main, le résultat eût été plus marqué encore. Quoi qu'il en soit, il est suffisamment net pour nous obliger à ne pas chercher la cause de la rétrogradation dans une double décomposition des constituants du mélange, mais bien dans le fait d'une combinaison moléculaire de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ avec CaSO_4 , qui est insoluble dans l'eau et dont la formation est accompagnée d'une élimination d'eau. L'accord qui s'est montré plus haut entre le degré de rétrogradation due à la pression et celui qui résulte de la relation



est un accord fortuit, comme il s'en produit parfois pour l'égarement des spéculateurs. La limite de 55.4 % à laquelle on est arrivé dans la rétrogradation par compression, signifie seulement que, malgré l'énergie de la pression, les réactions entre les corps solides sont loin d'être quantitatives.

Il est probable que cette combinaison moléculaire de phosphate acide et de sulfate de calcium n'est qu'un cas particulier d'un fait général.

En effet, si au lieu de sulfate de calcium on mèle au phosphate acide de calcium un autre sulfate, par exemple le sulfate de sodium, la réaction s'achève en quelques instants. En broyant ensemble le mélange bien sec de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, il se forme bientôt une pâte qui devient de plus en plus fluide à mesure que le broyage continue. Ceci montre donc que la rétrogradation peut être provoquée aussi par un sulfate soluble, du moins jusqu'à un certain point et pour autant qu'il n'intervienne pas d'autre eau que l'eau de cristallisation des sels employés.

Un fait doit être invoqué aussi à l'appui de la combinaison moléculaire du phosphate acide de calcium et du sulfate de sodium, c'est que la pâte molle formée comme il vient d'être dit, *ne fait pas prise à la longue*, bien que restant au contact de son liquide. L'eau ne reprend donc pas son rôle d'eau de cristallisation, comme elle le fait quand elle mouille des sels déshydratés par la chaleur. La quantité d'eau libérée pendant cette réaction et qui s'évapore à l'air libre, est de 25.25 % du poids primitif du mélange. La quantité d'eau théoriquement possible est de 40.45 %.

Il est bien entendu qu'on ne peut regarder comme achevée par ces quelques essais l'étude de ces combinaisons moléculaires. J'espère pouvoir combler bientôt les lacunes de ce travail.

* *

II. — *Phosphate primaire de sodium.*

Je passe à présent aux essais que j'ai faits à l'aide du phosphate primaire de sodium $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Le sel a été préparé en traitant le phosphate secondaire par l'acide phosphorique. Il a cristallisé par évaporation de sa solution, dans un

exsiccateur, et les cristaux ont été lavés à l'alcool. Il a donné, par fusion au rouge, 26.09 % d'eau au lieu de 26.08 que demande la formule $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Comprimé dans les mêmes conditions que le phosphate acide de calcium, il a flué, en partie, dans les fentes du compresseur. La partie fluée a donné 26.44 % d'eau, tandis que la partie non fluée en a donné 25.32.

La déformation mécanique de la matière a donc été accompagnée, ici aussi, d'une modification de la composition. La partie *liquefiable* est devenue plus abondante dans la partie qui a flué. La quantité d'eau dégagée n'a cependant pas été telle qu'on eût pu en recueillir; le sel a gardé l'aspect d'un corps sec. La question de savoir s'il s'est libéré de l'acide phosphorique n'a donc pu être résolue.

* *

J'ai vérifié ensuite si le phosphate primaire de sodium se combine avec le sulfate de sodium, à sec.

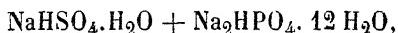
Le mélange fait suivant la formule $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a été broyé d'abord dans un mortier d'agate. On constate déjà un commencement de réaction, parce que la poudre acquiert une tendance à s'agglutiner. Je l'ai introduite alors dans le compresseur : elle a flué tout entière, sous l'action de la pression, dans les fentes de l'appareil, au point qu'il n'est plus rien resté sous le piston. La partie fluée était manifestement humide.

La matière ne s'étant pas partagée en une partie non fluée et une partie fluée, il n'a pas été possible de déterminer le changement de composition survenu. J'ai alors recommencé l'opération en ne comprimant plus si fort. Cette fois, une partie de la matière est restée dans le cylindre. Elle renfermait 40.08 % d'eau, tandis que la partie qui avait flué en contenait 41.44. La différence $41.44 - 40.08 = 1.36$ donne la mesure de la modification de composition subie par le mélange, même sous la pression réduite.

Malgré ce que cette expérience a d'imparfait, on voit cependant qu'on se trouve en présence d'un résultat positif.

Si au lieu de mêler du phosphate primaire de sodium avec du

sulfate neutre, on mêle du sulfate acide de sodium avec du phosphate secondaire, suivant



il suffit de broyer le mélange dans le mortier pour le voir se résoudre en une bouillie claire. Celle-ci ne fait pas prise avec le temps. Abandonnée à elle-même, elle se divise en deux couches : l'inférieure est une masse microcristalline blanche et la supérieure est une solution limpide saturée du sel déposé. Cette réaction parle aussi en faveur d'une combinaison du phosphate et du sulfate de sodium.

* *

III. — *Phosphate primaire de lithium.*

Le phosphate primaire de lithium LiH_2PO_4 , obtenu en fondant le phosphate neutre avec le poids nécessaire d'acide phosphorique, a été soumis à la plus forte pression possible.

Ce sel contenait 17.97 % d'eau au lieu de 17.50 que veut la théorie : il contenait donc 0.67 % d'humidité.

Les fentes du compresseur se sont remplies de liquide et de sel flué, tandis que dans le cylindre est resté un bloc blanc bien agglutiné.

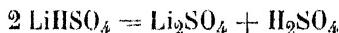
Le liquide écoulé avait une forte réaction acide. Son apparition démontre que le sel acide s'est modifié de composition pendant la compression. Cette modification est corroborée, de plus, d'une façon certaine parce que le bloc resté dans le cylindre n'était plus exclusivement du phosphate acide. Traité par de l'eau après avoir été finement broyé, *il ne s'est pas dissous complètement*, mais il a laissé un résidu insoluble de phosphate neutre Li_5PO_4 bien caractérisé. Le sel acide a donc subi une transformation partielle suivant $5\text{LiH}_2\text{PO}_4 = \text{Li}_5\text{PO}_4 + 2\text{H}_5\text{PO}_4$; c'est-à-dire qu'il y a eu rétrogradation du phosphate acide.

Le résidu insoluble Li_5PO_4 n'a pas été pesé par suite d'un accident. Le degré de la rétrogradation intervenue reste donc indéterminé; toutefois, à titre de renseignement, on peut dire qu'il a atteint quelques centièmes seulement de la masse totale.

J'ai essayé de vérifier ensuite si le phosphate acide de lithium entre en combinaison moléculaire avec le sulfate, mais l'essai est resté incertain par suite de cette circonstance que la combinaison $\text{LiH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$, si tant est qu'elle existe, est soluble dans l'eau comme ses constituants. D'autre part, on ne peut pas, ici, se renseigner sur la réalité de la réaction par l'élimination d'eau, le sulfate de lithium n'en renfermant qu'une molécule et le phosphate acide étant anhydre.

En suivant la voie inverse, c'est-à-dire en mélangeant le sulfate acide avec le phosphate neutre de lithium sec, suivant la formule $2\text{LiHSO}_4 + \text{Li}_3\text{PO}_4$, on obtient un résultat bien caractérisé. Il suffit de broyer le mélange dans un mortier pour que la poudre devienne complètement soluble dans l'eau, en quelques instants, ce qui démontre le passage de Li_3PO_4 à l'état de Li_2HPO_4 ou de LiH_2PO_4 .

Toutefois, il y a lieu de tenir compte de ce fait que le sulfate acide de lithium donne déjà facilement lieu, au sein de l'eau, à la réaction réversible :



et que l'acide sulfurique, alors formé, peut réagir à son tour avec le phosphate trilithique et le dissoudre. Pour élucider ce point, j'ai fait une solution d'acide sulfurique ayant le même titre que celle qui devait résulter de la décomposition de LiHSO_4 dans la quantité d'eau employée, soit une solution à 5 % environ, et j'ai traité ensuite un poids de phosphate trilithique égal aussi à celui mis en œuvre dans la réaction précédente, par cette solution d'acide sulfurique. La solution a réagi si lentement avec le phosphate trilithique qu'après un quart d'heure un tiers du phosphate, à peine, était dissous; la lenteur de cette dissolution porte à regarder comme prouvé que pendant le broyage des sels secs il se passe la réaction



les corps du second membre formant probablement une combinaison moléculaire soluble dans l'eau.

Conclusions.

Il résulte de ces recherches que : 1^o la *déformation mécanique* des phosphates primaires entraîne leur décomposition. Celle-ci commence par l'élimination de l'eau d'hydratation pour se terminer par la libération d'une certaine quantité d'acide phosphorique.

A ce titre, on peut dire que la déformation mécanique facilite la *rétrogradation* de certains phosphates. La décomposition paraît d'autant plus profonde que les corps liquides résultants, ou, plus généralement, les corps dont les molécules prennent sous l'action de la pression une formation correspondant à l'état liquide, peuvent s'éliminer plus complètement. Le succès ou l'insuccès de la réaction se trouve donc directement en relation avec les conditions mécaniques dans lesquelles la matière est placée, plutôt qu'avec les conditions chimiques.

2^o Les phosphates primaires de calcium ou de sodium, probablement aussi celui de lithium, forment des combinaisons moléculaires avec leurs sulfates respectifs. Dans le cas des composés calciques, cette combinaison moléculaire paraît insoluble dans l'eau et sa formation peut contribuer à la *rétrogradation* des phosphates acides.

II

TRAVAUX DIVERS DE PHYSIQUE

Hypothèses sur la cristallisation.

(*Annales de la Société géologique de Belgique, Mém., t. II, p. 131.*)

INTRODUCTION

Depuis longtemps le phénomène si beau et d'apparence si simple que manifestent les corps de présenter une forme définie avait excité le plus vif intérêt, et cependant, il faut le reconnaître, malgré les efforts qui ont été faits pour en découvrir la cause, le problème est encore resté sans solution satisfaisante aujourd'hui. Ce qui manque principalement, ce sont des données expérimentales; nous nous sommes proposé de faire quelques recherches dans cette direction et nous nous sommes arrêté aux idées qu'on va lire; elles nous serviront de guide dans nos expériences.

Nous savons qu'il n'est pas d'usage de publier ses moyens d'investigation; cependant, comme des motifs indépendants de notre volonté nous empêchent de mettre dès à présent la main à l'œuvre, nous avons cru nécessaire de nous les réserver par cette voie.

Nous n'avons donné qu'un simple exposé d'hypothèses que quelques faits puisés dans le domaine de la cristallographie rendent peut-être probables. La chimie et la physique fournissent un nombre de preuves incomparablement plus grand: nous n'avons fait que les effleurer pour ne pas dépasser notre but actuel, qui n'est que de donner à cette communication la forme d'une note préliminaire.

On verra que ces hypothèses reposent sur la notion de l'atome matériel; nous n'avons pas cru devoir toucher cette question même, car il nous semble que dans l'état actuel de la science, il est devenu indispensable d'admettre l'existence d'atomes matériels. Nous n'ignorons pas qu'il est beaucoup de savants qui voudraient ne voir

compter en science qu'avec ce que l'on peut édifier d'après les seules lois de la pensée, mais nous croyons que cette école est au moins dangereuse, pour ne pas dire qu'elle conduit au *statu quo* scientifique. On peut se demander, en effet, quelle notion de force ou de matière pourrait prendre naissance par la pensée seule, et pourtant l'expérience nous constraint à en admettre. Le raisonnement *a priori* doit donc avoir une limite, et cette limite sera pour nous dans la conception des atomes. Un jour peut venir où cette hypothèse n'aura plus droit de cité, où les atomes et tout ce qui s'y rattache devront être considérés comme des erreurs, mais il serait funeste à la science de vouloir précipiter ce moment.

Remarque. — La Société géologique de Belgique avait déjà ordonné l'impression de ce travail lorsque nous avons eu connaissance d'un ouvrage publié en 1865 par M. le professeur Streng (*), qui a rassemblé un grand nombre de faits pouvant tous être invoqués à l'appui de nos hypothèses. Nous avons reproduit ici les principaux, renvoyant pour les autres à cet ouvrage.

Gay-Lussac démontra qu'un volume de chlore se combine à un volume d'hydrogène pour engendrer de l'acide chlorhydrique, tandis qu'un volume d'oxygène se combine à deux volumes d'hydrogène pour donner naissance à deux volumes de vapeur d'eau et qu'un volume d'azote se combine à trois volumes d'hydrogène pour former deux volumes d'ammoniaque. La capacité de saturation des atomes de chlore, d'oxygène et d'azote par rapport à l'hydrogène est donc 1, 2 et 3. En vue d'interpréter ce résultat, on a dit que le chlore était monoatomique, l'oxygène biatomique et l'azote triatomique, mais ces mots ne traduisent en réalité que le fait lui-même et ne jettent aucune lumière sur la cause du phénomène. On a cru pouvoir traduire cette cause en admettant que les atomes monoatomiques possédaient un centre d'action, les atomes biatomiques, deux centres

(*) Ueber die Zusammensetzung einiger Silicate, mit besonderer Berücksichtigung der polymeren Isomorphie. (*Neues Jahrbuch für Mineralogie*, etc., 4. und 5. Heft, 1865.)

d'action, et ainsi de suite. Cependant, on peut encore se représenter la chose d'une autre façon.

Si nous reprenons, en effet, la première expérience de Gay-Lussac, nous voyons qu'on a été conduit à supposer que les molécules d'hydrogène, de chlore et d'acide chlorhydrique renferment le même nombre d'atomes. Faisons un pas de plus et disons, par simple hypothèse, que les atomes de chlore et d'hydrogène ont *même volume*.

De ceci ne découle en aucune façon que les *molécules* de chlore et les *molécules* d'hydrogène doivent avoir même volume; on sait, en effet, qu'il n'en est pas ainsi et que le volume de la molécule d'un corps quelconque est une fonction compliquée d'un grand nombre de facteurs.

Il résulte, en effet, des travaux de O.-E. Meyer, de Lothar Meyer, d'Alex. Naumann, de H. Kopp, de Maxwell et d'autres savants, que les volumes des molécules des corps ne peuvent pas nous donner des indications certaines sur le volume de leurs parties constituantes. Nous en sommes donc réduits, dans l'état actuel de nos connaissances, à devoir nous laisser guider par des hypothèses.

Si l'on admet que le volume de l'atome de chlore est égal au volume de l'atome d'hydrogène, il ne paraîtra plus surprenant que le chlore se substitue à l'hydrogène dans les composés chimiques atome par atome, du moins chaque fois que les forces moléculaires ne s'y opposeront pas, c'est-à-dire lorsque la question de volume pourra entrer seule en cause.

Avant d'aller plus loin, nous ferons remarquer qu'il en est réellement ainsi : l'histoire de l'acide trichloracétique, du chloroforme, etc., en sont des preuves évidentes; il y a même plus, les quatre acides : acétique, monochloracétique, bichloracétique et trichloracétique *cristallisent dans le même système* (*); on n'a jamais déterminé, que nous sachions, qu'ils ne sont pas isomorphes.

Si nous prenons maintenant la deuxième expérience de Gay-Lussac en considération, nous voyons qu'après la combinaison de l'hydrogène à l'oxygène il y a contraction de $\frac{4}{5}$ du volume primitif; nous admettrons encore *par hypothèse* que le volume de l'atome d'oxygène est *double* du volume de l'atome d'hydrogène.

(*) SCHORLEMMER, Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen.

Enfin, d'après la même hypothèse, les atomes des corps triatomiques nous représenteront un volume *triple* des atomes monoatomiques, les atomes des corps tétratomiques, un volume quadruple, et ainsi de suite.

Quoique nous n'ayons pas l'intention de développer ici ces hypothèses d'une manière approfondie, nous croyons pourtant devoir montrer les relations qu'elles ont avec les propriétés chimiques des corps, afin d'éviter tout malentendu.

Nous admettons, selon Kékulé et contrairement à Kolbe et à Blomstrand, que dans toute combinaison chimique entrent deux agents *parfaitemenr INDÉPENDANTS l'un de l'autre*, l'un constituant la partie dynamique de la combinaison, c'est l'*affinité*, et l'autre constituant la partie statique, c'est l'*atomicité*. Ces deux parties sont entre elles comme le mobile est à son mouvement : de même que nous ne pouvons pas concevoir de mouvement sans un corps qui se meut, sans mobile en un mot, de même on ne peut concevoir l'affinité sans élément sur lequel elle s'exerce, sans atome en un mot. Mais aussi, de même que nous concevons très bien des mobiles de petites dimensions animés de mouvements rapides et, inversement, des mobiles très grands se mouvant lentement, de même pouvons-nous concevoir des atomes de petites dimensions affectés d'affinités énergiques et des atomes volumineux doués d'affinités faibles, et vice versa. On sait que l'école qui a pour chefs Kolbe et Blomstrand admet au contraire que l'*atomicité* n'est qu'une manière d'être de l'affinité et qu'elle peut, par conséquent, varier avec les corps entre lesquels cette dernière s'exerce. Je me propose de montrer ailleurs que cette doctrine est erronée.

Faisons donc abstraction pour le moment de la notion de l'affinité pour ne considérer que la notion de l'*atomicité*; nous dirons que, dans notre hypothèse, l'*atomicité* est une fonction du volume des atomes. Or, de même que le poids des atomes varie de l'un à l'autre, de même, admettrons-nous, pourra varier le volume des atomes, sans que pour cela l'un soit la mesure de l'autre. Les soixante-cinq corps simples ou passant pour tels, connus jusqu'à ce jour, pourront donc former une série de volume ascendant. Dans cette série, on pourra concevoir certains groupes caractérisés par des dimensions spéciales. Ainsi le premier groupe serait formé par les corps monoatomiques; le deuxième, par les corps biatomiques, et ces deux groupes auraient leurs dimensions moyennes doubles l'une de l'autre, sans que pour

cela tous les corps biaatomiques fussent exactement doubles des corps monoatomiques ni même égaux entre eux. On étendra facilement ces considérations aux autres corps de la série. Disons en passant qu'envisagée de cette façon, l'atomicité conduit à des interprétations faciles des phénomènes de périodicité chimique que la science a enregistrés en si grand nombre dans ces derniers temps : nous reviendrons sur ce point lorsque nous donnerons le développement complet de ces idées au point de vue chimique.

En résumé, il n'existe pas de loi simple réglant les dimensions des atomes : cette thèse semble démontrée par tout ce que nous enseigne l'isomorphisme. Les corps isomorphes, en effet, n'ont pas une forme cristalline absolument identique, comme Mitscherlich l'avait cru à l'époque où il fit sa brillante découverte ; les mesures dont les cristaux isomorphes ont été l'objet, ont démontré que les formes primitives offraient des angles qui pouvaient *différer de plusieurs degrés*.

Dès lors on ne peut plus dire que deux cristaux isomorphes sont identiques, mais seulement qu'ils se ressemblent. En reportant ce fait jusqu'au volume des atomes lui-même, nous dirons que des atomes de même atomicité ont des volumes près d'être égaux. Il ne faut toutefois pas s'exagérer la valeur de l'enseignement tiré des faits que nous fournit l'étude de l'isomorphisme, car on ne doit pas considérer le volume d'un cristal comme résultant *rigoureusement* du volume des atomes qui le constituent ; ce volume dépend non seulement du volume absolu de ces atomes, mais encore de leur volume apparent, c'est-à-dire de celui qui résulte de leur mouvement vibratoire. Ce dernier peut être très varié, car la seule différence de masse des atomes (*poids atomique*) doit s'opposer à ce que tous les atomes monoatomiques, par exemple, occupent le même volume à une température donnée, si même ils possédaient ce volume identique à l'état de repos absolu.

Du reste, en ne perdant pas de vue que la détermination du volume des molécules par la voie expérimentale doit embrasser la somme de toutes les actions que l'on y rencontre, on trouve dans les résultats des recherches de Lothar Meyer (*) une preuve aussi

(*) Ueber die Molecularvolumina chemischer Verbindungen. (*Ann. d. Chemie u. Pharm.*, t. V, Suppl., p. 429.)

satisfaisante que possible, nous dirons même une démonstration expérimentale de nos hypothèses.

La théorie de Maxwell (*) sur le frottement des gaz a conduit à la relation suivante, exprimant le coefficient de frottement des gaz :

$$\eta = \frac{mu}{4\pi S^2},$$

m étant la masse d'une particule, u sa vitesse, S sa sphère d'action ou son diamètre si les sphères sont nulles.

Les valeurs de η ont été déterminées expérimentalement pour dix-neuf gaz par Graham (**) d'abord, puis par O.-E. Meyer (***) et par Lothar Meyer (iv), qui a ensuite calculé les valeurs de S . Nous reproduisons ci-après le tableau que donne L. Meyer; nous avons toutefois omis le chlore et ses dérivés. La molécule de ce métalloïde fait exception à la règle; nous espérons pouvoir en donner le motif ailleurs.

Noms des gaz.	Formule.	Nombre d'atomes.	Rapport des volumes moléculaires
Hydrogène	H ²	2	4.0
Oxygène	O ²	2	2.32
Azote	N ²	2	2.37
Oxyde de carbone	CO	2	2.39
— d'azote	NO	2	2.68
Anhydride carbonique	CO ²	3	4.49
Protoxyde d'azote	N ² O	3	4.49
Sulfide hydrique	H ² S	3	5.04
Anhydride sulfureux	SO ²	3	7.38
Ammoniac	H ³ N	4	3.96
Cyanogène	C ² N ²	4	9.26
Gaz des marais	CH ⁴	5	3.22
Éthylène	C ² H ⁴	6	5.65
Ether méthylique	C ² H ⁶ O	9	9.05

(*) *Phil. Mag.*, (4), 1860, t. XIX, p. 31.

(**) *Phil. Trans.*, 1846, p. 573; 1849, p. 349.

(***) *Pogg. Ann.*, 1866, t. CXXVII, p. 253.

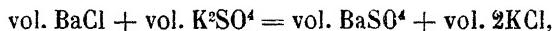
(iv) *Loc. cit.*

Pour établir une comparaison rigoureuse entre tous ces chiffres, il faudrait tenir compte de faits découverts par H. Kopp (*). Ceci nous conduirait trop loin; nous ne déduirons de ce tableau que les résultats immédiats; ainsi la molécule d'H est près de la moitié de celle de O; N² est trop faible conformément à la loi de Kopp. CO² et N²O ont même volume. Or, C^{IV} O^{VII} représente huit volumes et N^{VI}O^{VII} aussi. D'autre part, N² et C²H⁴ ont même poids moléculaire, mais leur volume est respectivement 2.57 et 5.65. Or, N² = 6 volumes d'après nos hypothèses et C²H⁴ = 12, et en effet :

$$\frac{2.57}{6} = 0.43 \text{ et } \frac{5.65}{12} = 0.47, \text{ etc., etc.}$$

Avant d'aller plus loin, nous ferons remarquer que les travaux de M. Simonoff (**) démontrent qu'il en est ainsi.

D'après M. Simonoff, la somme des volumes des corps qui réagissent par double décomposition serait la même après la réaction qu'avant. Ainsi



mais si la somme des volumes des corps du premier membre de cette équation est égale à la somme des volumes des corps du second membre, il faut que le volume de Ba'' soit égal au double du volume de K'.

Ceci posé, voyons si ces hypothèses rencontrent dans le domaine de la cristallographie quelques faits militant en faveur de leur probabilité.

Sans rien présumer sur la forme de l'atome lui-même, nous pouvons néanmoins, pour fixer les idées et tout à la fois pour faciliter le raisonnement, le supposer parallélépipédique. Pour plus de simplicité encore, nous supposerons l'atome monoatomique cubique ou que ses dimensions soient 1, 1 et 1 : l'atome biatomique pourra dès lors être représenté par un parallélépipède de dimensions 1, 1 et 2; l'atome triatomique, par un parallélépipède de dimensions 1, 1 et 3,

(*) *Ann. d. Chemie u. Pharm.*, t. LXXXVI, pp. 453, 303; t. C, p. 49.

(**) *Annales de chimie et de physique*, 1870.

et ainsi de suite. Nous le répétons, il ne faut pas perdre de vue que ces parallélépipèdes ne doivent être considérés que comme purs moyens graphiques ayant pour objet de nous représenter des rapports de volumes qui soient entre eux comme 4 : 2 : 5 : ...

D'après cela, la molécule d'hydrogène, de chlore, de brome, d'iode, d'acide chlorhydrique, de chlorure de potassium, etc., toutes les molécules du *type-volume* (*) A'A' en un mot, nous offriront des exemples de molécules du volume 2; de même toutes les molécules appartenant au type-volume A''A'' nous offriront des exemples de molécules du volume 4, et ainsi de suite pour les types-volumes A'''A''', A^{IV}A^{IV}, etc.

Nous avons vu plus haut que le volume d'un complexe atomique n'était pas rigoureusement la somme des volumes de ses parties constituantes; c'est du moins ce qu'enseigne l'expérience, mais celle-ci n'a mesuré que la molécule en mouvement, c'est-à-dire en y comprenant ce que les physiciens ont nommé sa sphère d'action. Nos hypothèses faisant abstraction de ces facteurs, nous pouvons toujours dire A''A'' - A'A' au repos.

Jusqu'ici nous n'avons encore eu affaire qu'à des molécules chimiques dans la vraie acception du mot, telles que celles que l'on rencontre chez les gaz ou plus généralement chez les espèces chimiques liquides ou gazeuses, qui n'ont aucune forme déterminée; en vue de mesurer en quelque sorte la valeur de nos hypothèses, nous devrons nous reporter aux phénomènes mêmes de la cristallisation. Nous serons ainsi conduit à analyser brièvement ce qui se passe lorsqu'un corps prend l'état solide.

Or, on sait que les physiciens ont admis, pour expliquer l'état liquide, que les molécules des corps ne se trouvent pas dans un état d'équilibre déterminé, qu'elles ne sont pas liées à des molécules voisines déterminées, mais qu'elles se meuvent, qu'elles roulent les unes sur les autres. Pour des raisons toutes physiques et que nous développerons un jour ailleurs, nous croyons que l'on doit encore admettre un point de plus pour rendre compte suffisamment de l'état

(*) Nous nous servirons de l'expression *type-volume* pour bien marquer que ces types n'ont rien de commun avec les types chimiques, comme on le verra par la suite.

liquide : ainsi, non seulement les forces qui relient les molécules agissent de façon que celles-ci n'aient aucune position fixe l'une par rapport à l'autre, mais encore les *forces atomiques* sont dans un état tel que les atomes dans la molécule, tout en gardant leurs positions relatives et tout en vibrant, peuvent néanmoins se déplacer faiblement *dans des directions quelconques*. Pour rendre la chose plus claire, faisons abstraction de la masse de l'atome et ne considérons que le centre autour duquel chaque atome vibre en vertu de son mouvement calorifique, ce qui nous permettra de faire abstraction du mouvement vibratoire lui-même. Dans ces conditions, une molécule cubique serait donnée de forme par les huit sommets du cube qu'elle représente et nous dirons que, *dans l'état solide, les huit sommets sont reliés par des droites inextensibles et rigides*, et que, *dans l'état liquide, ils sont reliés par des droites flexibles et extensibles entre certaines limites* ; l'une de ces limites émanerait de l'affinité qui porte les atomes à se rapprocher en concurrence avec les forces extérieures, et l'autre limite trouverait sa raison d'être dans les actions répulsives mêmes des atomes, que tous les physiciens ont admises pour l'explication des actions moléculaires. Quant à la cause qui détermine la variation des positions des centres de vibration des atomes, on doit la chercher dans les chocs que les molécules reçoivent de leurs voisines dans la suite de leurs mouvements.

On est d'ailleurs autorisé à admettre que dans l'état liquide et par conséquent aussi dans l'état gazeux, les molécules ne forment pas un tout rigide, car, comme Clausius l'a fait remarquer (*), « la force vive du mouvement de translation est trop faible pour représenter à elle seule toute la chaleur contenue dans un gaz ; on est donc forcé, abstraction faite de toute autre probabilité, d'admettre encore un ou plusieurs mouvements ». On a donc déjà admis un mouvement vibratoire des atomes dans la molécule ; nous admettrons de plus que les centres d'oscillation des atomes peuvent encore se déplacer.

Il résulte de là qu'une molécule d'un corps liquide doit avoir une forme quelconque, ses atomes venant se grouper sur une surface déterminée par les points où il y a égalité entre les forces attractives et répulsives de ces atomes. Si ces forces étaient les mêmes dans

(*) Théorie mécanique de la chaleur, t. II, p. 188 de l'édition française.

toutes les directions autour d'un centre, cette surface serait une sphère (*).

Cela posé, supposons une solution saturée d'un corps à une certaine température et que l'on détermine un abaissement de température en vue de faire cristalliser le corps.

A un certain moment, il y aura passé subit de l'état liquide à l'état solide, au moins d'abord pour une molécule du corps. D'après ce que nous venons de voir, cette molécule, qui se trouvait ne posséder aucune forme déterminée, revêt *ipso facto* la forme qui lui est dictée par le nombre d'unités de volume atomique qu'elle compte. Le mouvement vibratoire des atomes n'ayant pas cessé, devra maintenant avoir lieu dans des directions constantes.

Cette molécule rigide vibrera donc au sein du liquide, mais par suite du mouvement intestin de celui-ci, elle sera bientôt rencontrée par une autre. Cette nouvelle molécule pourra la rencontrer de façon que deux faces se rapprochent parallèlement et viennent se heurter dans tous leurs points; les deux molécules, se trouvant dès lors dans leurs sphères d'attraction, ne se quitteront plus puisque la force dissolvante diminue avec la température. Ce choc constitue une exception : en général, une molécule recevra le choc de l'autre par une de ses arêtes; dans ce cas, il est facile de voir qu'un mouvement de rotation devra suivre le choc et que les deux molécules se placeront comme dans le premier cas, à plat. Le même phénomène se répétant, d'autres molécules viendront se joindre aux premières et l'on sera en présence d'un noyau de molécules vibrantes.

(*) Nous avons été heureux d'apprendre que des idées analogues avaient déjà été formulées il y a longtemps par Poisson et par de Laplace.

« Dans les corps solides, dit Poisson (*Journal de l'École polytechnique*, XX^e cahier, pp. 92 et 93), la cause qui retient les molécules sur les directions où elles sont plus ou moins resserrées, ne peut être que la partie de leur action qui dépend de leur forme et de leurs situations relatives... Lorsque l'effet de cette force secondaire devient insensible, le corps passe à l'état fluide; la parfaite mobilité des molécules fluides résulte de ce qu'elles sont sphériques. »

On lit d'autre part dans l'*Exposition du système du monde* de DE LAPLACE (6^e édit., t. II, p. 350) :

« Il paraît que l'état solide dépend de l'attraction des molécules combinée avec leur figure. L'influence de la figure, sensible encore dans les liquides visqueux, est nulle pour ceux qui jouissent d'une entière fluidité. »

Jusqu'ici nous ne voyons pas que ce noyau doive nécessairement prendre une forme qui soit en relation avec la forme primitive de ses molécules intégrantes; cependant, si même les molécules s'entrechoquaient à l'origine dans des directions quelconques, il naîtrait de ce chef des mouvements de rotation qui s'éteindraient bientôt, les vibrations devant tendre à se faire dans les directions de moindre résistance, c'est-à-dire parallèlement aux côtés des molécules primitives. Les molécules elles-mêmes vibreront donc parallèlement à ces côtés, qui nous représenteront dès lors les axes du cristal naissant. Mais de ce que les vibrations ne se feront que parallèlement aux axes, il faut nécessairement que le cristal grandisse par l'application de tranches successives, suivant les lois de la cristallographie.

On peut donc dire que la cristallisation est une polarisation du mouvement vibratoire des molécules et que les axes cristallographiques sont les directions suivant lesquelles le mouvement est polarisé.

Voyons quelles sont les conséquences qui en découlent.

Conséquences mécaniques. — Pour rendre la conception de ces conséquences plus aisée, considérons d'abord un corps colloïde; nous savons que sa ténacité est la même dans tous les sens. L'état colloidal trouve pour nous sa raison d'être dans un mouvement vibratoire que les molécules effectuent également dans toutes les directions. L'enchevêtrement de ces dernières étant par conséquent partout le même, il n'y a pas de raison pour qu'il se manifeste des différences de ténacité en des points déterminés; aussi la cohésion sera-t-elle la même dans toutes les directions d'un corps colloïdal.

Dans un cristal, la chose est tout autre : on voit aisément qu'il n'y a réellement enchevêtrement des molécules que dans les directions qui ne sont pas celles des axes, et que, dans celles des axes, l'enchevêtrement est un minimum; aussi la cohésion devra être moins grande dans ces directions qui nous représenteront les surfaces de clivage. On voit dès lors pourquoi des clivages dans trois directions permettent, quand on peut les effectuer, de remonter à la forme primitive du cristal. Quant à la facilité relative des clivages dans un même cristal, elle dépend du nombre relatif des molécules qui vibrent dans des directions parallèles à ces clivages.

On a formulé une autre hypothèse pour rendre compte du phéno-

mène du clivage. On a dit qu'il était le résultat d'une pression que le cristal aurait subie : nous croyons que, si la pression peut créer des clivages, ce n'est que parce qu'elle oriente par son action la direction des vibrations des molécules ; et en effet, de Sénavmont n'a-t-il pas montré depuis longtemps déjà que la propriété que possèdent les corps de cristalliser est exaltée^e par la pression (*) ?

Conséquences optiques. — On distingue les milieux isotropes des milieux hétérotropes ; les premiers sont caractérisés par l'*égalité* des axes du cristal, les autres par leur *inégalité* ; leur nombre et leur inclinaison n'interviennent que d'une façon secondaire. Nous ne considérerons donc pour le moment que, d'une part, le système cristallin dans lequel les axes sont égaux, et de l'autre, les systèmes dans lesquels les axes sont inégaux.

Ne perdons pas de vue que pour nous le système cristallin est déterminé par la forme de la molécule primitive ; nous sommes donc amené à admettre que les molécules qui donnent naissance aux cristaux du système régulier ont leurs dimensions principales égales entre elles, et que les molécules formant les cristaux des autres systèmes ont leurs dimensions principales inégales et proportionnelles aux dimensions de ces axes eux-mêmes.

En ce qui concerne les propriétés optiques, nous savons que les phénomènes lumineux que présentent les cristaux se ramènent tous, en dernière analyse, à des phénomènes de réfraction simple ou double. Ces derniers se manifestent lorsque l'élasticité de l'éther qui environne les molécules ou les atomes du cristal est différente dans différentes directions ; ainsi un cristal isotrope ou chez lequel l'éther a la même élasticité dans toutes les directions, réfracte la lumière simplement, et un cristal hétérotrope, dans lequel l'éther a une élasticité différente dans différentes directions, réfracte la lumière doublement. Les cinq derniers systèmes comprennent le dernier cas ; nous simplifierons la question en ne considérant que le cas d'un cristal isotrope et le cas d'un cristal hétérotrope à un seul axe

(*) Nous avons fait nous-même à ce sujet, avant que les travaux de Sénavmont fussent à notre connaissance, un assez grand nombre d'expériences qui ont entièrement réussi ; elles sont restées médiées, puisqu'elles n'apportaient plus des faits nouveaux dans le domaine de la science.

optique : il est évident que ce que nous dirons de celui-ci pourra s'appliquer à tous les autres, *mutatis mutandis*.

Imaginons donc un cristal isotrope et un cristal hétérotrope, et considérons une section faite dans chacun d'eux par un plan passant par deux axes du cristal ; ces axes seront quelconques pour le cristal isotrope et l'un d'eux sera l'axe optique pour le cristal hétérotrope.

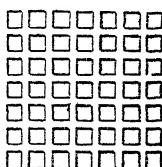
Le plan passant dans ces conditions par le milieu isotrope, traversera une tranche de molécules et déterminera par sa section avec chacune d'elles un carré ; l'ensemble de ces carrés est représenté par la figure ci-contre.

Ces carrés, par suite de nos hypothèses, ont leurs mouvements vibratoires polarisés parallèlement aux deux axes qui se trouvent dans le plan sécant, et on doit admettre que leurs trajectoires

suivant ces deux directions sont de même longueur, puisque leur masse est la même et que la température du cristal est uniforme : l'éther qui remplit les espaces intermoléculaires, étant frappé par des faces de molécules égales et animées de vitesses égales dans tous les sens, sera sollicité par des actions égales et on ne peut donc entrevoir de ce chef une compression plutôt dans un sens que dans un autre ; par conséquent, il n'y en aura pas. Seulement, par suite de ces mouvements, l'éther du cristal se trouvera dans un état de densité tout différent de l'éther d'un autre milieu, de l'air, par exemple, chez lequel les molécules possèdent des espaces intermoléculaires considérables et participent à des mouvements différents. On peut dire que, par suite des compressions successives que subit l'éther dans le cristal, sa densité sera plus grande que dans l'air atmosphérique ; par conséquent, le cristal réfractera la lumière, mais il la réfractera simplement.

Il n'en est plus de même dans le cas d'un milieu hétérotrope.

□□□□□□□
□□□□□□□
□□□□□□□
□□□□□□□
□□□□□□□
□□□□□□□
□□□□□□□
Ici le plan considéré détermine par sa section avec des molécules parallélépipédiques des rectangles et non des carrés ; la section pourra être représentée par la figure ci-contre. Nous sommes conduits à admettre, pour les mêmes raisons que précédemment, que les vitesses de ces molécules doivent être les mêmes dans tous les sens ; donc, de ce chef, l'éther ne subira aucune modification dans sa densité.



Mais si l'on tient compte maintenant des dimensions moléculaires, on arrive à un tout autre résultat. Il est facile de voir, en effet, que la portion de l'éther comprise entre les grandes faces des molécules devra subir une compression plus grande que la partie comprise entre les petites faces. On peut le démontrer en analysant le mouvement de ces molécules, mais cette méthode nous entraînerait dans des développements que nous n'avons pas cru devoir donner maintenant à cette communication ; il nous sera donc permis d'employer la comparaison suivante pour arriver à rendre la chose claire.

L'éther devant être envisagé comme un fluide pénétrant les espaces intermoléculaires du cristal, on est autorisé à dire que si l'on tentait de faire mouvoir en tous sens dans un liquide un système tel que celui représenté par une tranche de molécules parallélépipédiques, on rencontrera une résistance bien plus grande au mouvement dans une direction perpendiculaire aux grandes faces des parallélépipèdes qu'au mouvement dans une direction perpendiculaire aux petites faces. Si nous nous reportons maintenant au cas qui nous occupe, il est évident que l'éther opposera une résistance plus grande au mouvement des grandes faces qu'au mouvement des petites faces des molécules ; et comme l'éther est un milieu élastique, il en résultera une compression plus grande dans un sens que dans l'autre ; l'élasticité de l'éther sera donc aussi plus grande dans une direction que dans l'autre et le cristal sera biréfringent.

On pourrait objecter que, l'éther étant un fluide, une pression exercée sur lui dans un sens doit se transmettre également dans tous les sens ; mais cette objection n'est que spacieuse, car le principe de Pascal n'est applicable que dans le cas d'une pression stationnaire et non dans le cas d'une pression émanant d'un mouvement vibratoire.

Il est évident que ces propositions ne sont fondées qu'à condition que les choses se passent d'une façon aussi simple que cette analyse le demande. Or, dans les considérations que nous venons d'émettre, nous avons admis implicitement que les molécules du cristal vibrent en nombre égal dans la direction de chaque axe ; il n'est pourtant pas démontré qu'il doive en être ainsi ; le contraire est même plus probable, puisque la facilité des clivages n'est pas la même dans la direction de chaque axe. Ce point est capital, car il peut faire entrevoir pourquoi un cristal à un axe optique et dont l'axe cristallogra-

phique est plus grand que les autres, ne représente pas toujours un cristal à axe optique positif. En effet, si le nombre des molécules qui vibrent dans le sens de l'axe cristallographique est plus grand que le nombre de celles qui vibrent dans une direction perpendiculaire à la première, il doit nécessairement en résulter une compression plus grande de l'éther dans un sens perpendiculaire à l'axe optique. Il n'est pas à dire non plus qu'il faille chercher seulement dans le nombre relatif des molécules vibrant dans ces directions le motif de ce phénomène; on pourrait encore soulever beaucoup de questions à ce sujet, mais nous croyons ne pas devoir le faire pour le moment, parce que, certaines données expérimentales faisant encore défaut, un raisonnement rigoureux n'est pas possible.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que ce que nous venons de dire peut s'appliquer également à l'interprétation des phénomènes que présentent les milieux isotropes *après compression*. Le verre, par exemple, jouit de la propriété de réfracter simplement la lumière quand il n'a pas été comprimé, c'est-à-dire quand le mouvement vibratoire de ses molécules n'est pas polarisé. Après compression, les choses ont changé; mais nous avons vu que la pression avait la propriété de déterminer une polarisation, une orientation des molécules : dès lors la double réfraction doit se manifester.

Nous n'abandonnerons pas ce paragraphe sans appeler l'attention sur un point important : Nous avons admis pour plus de facilité que le mouvement vibratoire des molécules agissait sur l'éther, tandis qu'au contraire c'est le mouvement ondulatoire de l'éther qui agit sur les molécules, puisque c'est par son intermédiaire que se propage le calorique. Il est aisément de s'assurer qu'en ce qui concerne nos déductions, il est indifférent de considérer comme cause le mouvement vibratoire des molécules ou le mouvement ondulatoire de l'éther; l'effet produit reste le même.

Nous n'entreprendrons pas l'examen des phénomènes de polarisation rotatoire, parce que ce ne sont pas des phénomènes propres aux cristaux seuls, ou mieux, dépendant de l'état cristallin des corps : la preuve en est que les liquides peuvent aussi dévier le plan de polarisation.

Nous venons de voir que nos hypothèses, loin de rencontrer des difficultés dans l'interprétation des propriétés mécaniques et optiques des cristaux, peuvent au contraire en fournir une explication ; portons maintenant nos investigations dans une autre direction.

Le système cristallin auquel appartient un corps étant déterminé par la forme de sa molécule primitive, et celle-ci étant fixée par le nombre de volumes atomiques qu'elle renferme, il en résulte que l'inspection de la *formule moléculaire cristallographique* d'un cristal devra nous renseigner sur son système. Ainsi, tous les corps cristallisant dans le système régulier devront posséder une formule moléculaire traduisant un nombre de volumes atomiques égal à 8, 6 ou 4, selon que la forme primitive du cristal sera un cube, un octaèdre ou un tétraèdre. Or, la formule moléculaire cristallographique sera toujours un multiple entier de la formule chimique du corps : il faut donc que le nombre de volumes atomiques que celle-ci représente soit *pair* pour que, multiplié dans les cas les plus simples par 4, 5, 2 ou 1, elle conduise à la molécule cristallographique.

Les molécules cristallographiques des corps appartenant au système tétragonal devront présenter les mêmes caractères.

Il n'en sera pas de même pour le système hexagonal. Celui-ci se décomposera pour nous en deux groupes que nous ne pourrons pas confondre. Le premier, ou groupe hexagonal, a pour forme primitive le prisme hexagonal : il est déterminé par ses douze sommets ; par conséquent, la formule chimique des corps appartenant à ce groupe devra non seulement présenter un volume atomique de nombre pair ou multiple de *deux*, mais encore de *trois* ($5 \times 2 \times 2 = 12$). Le second groupe, ou rhomboédrique, a pour forme primitive le rhomboèdre, déterminé par ses huit sommets : il ne sera donc plus de rigueur ici que le nombre de volumes atomiques auquel conduit la formule chimique soit multiple de *trois*, il suffira qu'il soit multiple de *deux*.

Il est inutile, pensons-nous, de montrer les conditions auxquelles doit satisfaire le nombre de volumes atomiques des corps appartenant aux trois autres systèmes.

Avant de passer à l'analyse des formules chimiques des cristaux, nous ferons remarquer que les espèces chimiques représentant toujours des atomicités satisfaites *réciproquement*, et les formules chimiques traduisant ce fait, l'analyse d'une formule par nos hypothèses devra nous amener invariablement un nombre pair exprimant le volume atomique de la molécule ; cette analyse ne pourra donc pas donner d'une façon immédiate un critérium pour reconnaître la valeur de nos hypothèses dans le cas des systèmes I, II, IV, V et VI.

Cependant le système III présente une heureuse exception, car nous venons de voir que les corps holoédriques appartenant à ce système devront présenter un volume atomique non seulement multiple de 2, mais encore de 5. Nous possérons donc dans ces corps le critérium qui nous échappe dans les autres : c'est pour cette raison que l'on ne trouvera dans ce qui suit qu'un nombre relativement faible d'exemples se rapportant, aux cinq systèmes cités, tandis que nous avons accumulé les exemples relatifs au système hexagonal.

Pour rendre claire la marche à suivre dans l'analyse des formules chimiques, entrons dans quelques détails touchant l'analyse de quelques formules NaCl et BaCl_2 , etc., qui représentent des corps cristallisant dans le système cubique. NaCl est une molécule composée de deux *atomes monoatomiques*, son volume atomique sera donc 2; or, la formule NaCl ne représente qu'un rapport d'atomes et ne traduit pas le nombre d'atomes entrant dans la composition du cristal lors de la génération de sa forme primitive; il suffit de constater que 2 est un sous-multiple du chiffre 8 exprimant le nombre des sommets du cube.

D'autre part, la molécule $\text{Ba}''\text{Cl}_2$ renferme trois atomes; or 5 n'est pas un sous-multiple de 8, mais, appliquant notre hypothèse, nous dirons que Ba'' étant biautomique occupera 2 volumes et Cl_2 occupera aussi 2 volumes, donc $2 + 2 = 4$, sous-multiple de 8.

Passons au cas des corps cristallisant dans le système hexagonal, tels que K_2SO_4 , CaCO_5 , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, etc.

K_2SO_4 compte en tout 7 atomes, chiffre qui n'a pas de rapport simple avec 12, exprimant le prisme hexagonal, mais :

$$\begin{array}{rcl} \text{K}^2 & = & 2 \text{ volumes.} \\ \text{S}'' & = & 2 \quad - \\ \text{O}''' & = & 8 \quad - \\ \hline & & 12 \text{ c. q. f. d.} \end{array}$$

de même pour CaCO_5 :

$$\begin{array}{rcl} \text{Ca}'' & = & 2 \text{ volumes.} \\ \text{C}^{\text{v}} & = & 4 \quad - \\ \text{O}''' & = & 6 \quad - \\ \hline & & 12 \text{ c. q. f. d.} \end{array}$$

et encore $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$:

Na	=	1 volume.
H ²	=	2 —
P ^{'''}	=	3 —
O ^{''4}	=	8 —
H ²	=	2 —
O ^{''}	=	2 —
<hr/>		
$18 = 2 \times 3 \times 3$		

Voici maintenant des séries d'exemples se rapportant aux corps cristallisant dans le système régulier et dans le système hexagonal, pris au hasard dans le domaine de la minéralogie et de la chimie.

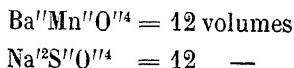
NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système régulier.		
Périclase	MgO	4
	MnO	4
	CdO	4
	NiO	4
Spinelle.	MgO, Al ² O ³	16
Gahnite	ZnO, Al ² O ³	16
Hercynite	FeO, Al ² O ³	16
Franklinite	ZnO, Fe ² O ³	16
Fer chromé	FeO, Cr ² O ³	14
Cuivre sulfuré	Cu ² S	6
	MnS	4
Galène	PbS	4
	Ag ² S	4
	PbSe	4
	FeS ²	6
Sel de Schlippe	3Na ² S, Sb ² S ⁵ + 18H ² O	100
Fahlerz	4M ^{II} SR ^{''} S où M = Cu, Hg, Zn ou Fe, R = As ou Sb	26
Chlorure d'ammonium	H ⁴ NCl	8

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système régulier. (Suite.)		
Bromure d'ammonium	H ⁴ NBr	8
Cyanure —	H ⁴ NCN	14
Chlorure de rubidium	RbCl	2
— de césum	CsCl	2
— de sodium	NaCl	2
Iodure de sodium.	NaI	2
Bromure —	NaBr	2
Fluorure —	NaFl	2
— de calcium	Ca ²⁺ Fl ²⁻	4
Chlorure de lithium	LiCl	2
Grenats	3[2M''O, SiO ₄] ₂ + 2M''' ₂ O ₅ , 3SiO ₄	72 = 9 × 8
Leucite	K ² O, SiO ² + Al ² O ₅ , 3SiO ₄	48 = 6 × 8
Analcime	Na ² O, SiO ² + Al ² O ₅ , 3SiO ² + H ₂ O	56 = 7 × 8
Système hexagonal.		
Arsenic	As ³⁺	6
Antimoine	Sb ³⁺	6
Bismuth	Bi ³⁺	6
Saphir, Corindon	Al ² O ₃	12
Ilménite	TiFeO ₃ Sb ² S ₃ , 3Ag ² S As ² S ₃ , 3Ag ² S	12 18 18
Les combinaisons de chlorure de platine avec les chlorures de Mg, Zn, Mn, Fe, Cu, Ni, dont la formule est	PtCl ₆ , M''Cl ₆ + 6H ₂ O SnCl ₆ , M'''Cl ₆ + 6H ₂ O ZrF ₆ , ZnF ₆ + 6H ₂ O	36 36 36
Tous les carbonates répondant à la formule	R''CO ₃	12

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système hexagonal. (Suite.)		
Les dithionates	M''S ² O ⁶	18
Emeraude	Al ² O ⁵ , 3BeO, 6SiO ² ou Al ² O ⁵ , 3Be, 4Si ² O ⁵	72 = 6 × 12 72 =
Dioptase	3CuO, 2SiO ² + 3H ² O ou CuO, SiO ² + H ² O	48 = 6 × 8 46
Néphéline	SiO ² , Al ² O ⁵ , H ² O	24
Chabasie	CaO, Al ² O ⁵ , 4SiO ² + 6H ² O	72
Otrélite	3(MgO, FeO, SiO ²), Al ² O ⁵ (SiO ²) ³ + 3H ² O	96 = 8 × 12

Il va de soi que l'on pourrait encore augmenter considérablement cette liste, mais nous le croyons inutile parce que nos hypothèses trouveront une preuve plus grande dans l'inspection des *phénomènes d'isomorphisme* que dans l'accumulation d'exemples qui pourraient même paraître choisis à dessein, quoiqu'il n'en ait pourtant pas été ainsi.

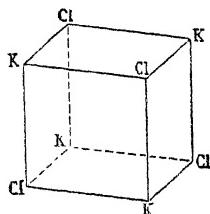
On sait que l'on a déduit de l'isomorphisme que les molécules de deux corps isomorphes avaient mêmes dimensions et contenaient un nombre égal d'atomes. On s'est souvent servi de cette proposition pour déterminer le poids atomique des corps; cependant de nombreuses exceptions à la règle sont venues jeter le doute sur son exactitude. C'est ainsi, par exemple, que le manganate de baryum et le sulfate de sodium sont isomorphes (*), quoique les parties correspondantes de baryum et de sodium se substituent dans ces corps en nombres atomiques inégaux. Si nous appliquons nos hypothèses à ce cas, l'exception disparaît complètement; ainsi :



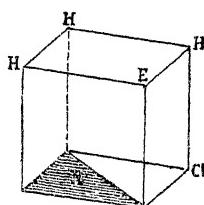
(*) GMELIN-KRAUT, Handbuch der Chemie, Sechste Auflage, t. I, p. 55.

l'isomorphisme de ces deux corps démontre donc que $\text{Na}^{\prime 2}$ occupe le même volume que $\text{Ba}^{\prime \prime}$, en un mot que l'atome biatomique occupe le même volume que deux atomes monoatomiques.

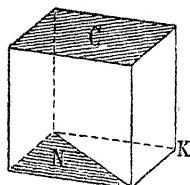
Le chlorure de potassium, le chlorure d'ammonium et le cyanure de potassium nous offrent un second exemple analogue au premier. Ces trois corps sont isomorphes et leur molécule contient pourtant respectivement 2, 6 et 5 atomes. Ces difficultés disparaissent également par nos hypothèses; ainsi, pour nous, le cube de KCL sera composé de $4\text{KCl} = 8$ volumes, de la façon suivante :



dès lors le $\text{H}^4\text{NCl} = 8$ volumes sera

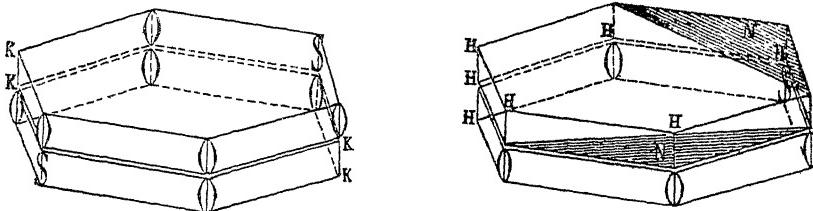


et le KNC = 8 volumes sera



Nous citerons encore l'exemple suivant : Le sulfate de potassium est isomorphe du sulfate d'ammonium, quoique la molécule de l'un compte sept atomes et celle de l'autre quinze. Le volume du $\text{K}_2\text{SO}_4 = 12$, celui du $(\text{H}^4\text{N})_2\text{SO}_4 = 24$; puisque les molécules

cristallines de ces corps ont même volume, nous devrons admettre que la molécule cristalline de sulfate de potassium contient $2K^2SO_4$; les deux cristaux pourront donc être figurés comme suit :



Pour faciliter la représentation graphique, nous avons adopté la forme du prisme hexagonal; ce choix est d'ailleurs justifié par les remarques de Mitscherlich et de de Sénarmont (*).

Le sulfate d'ammonium se trouve ainsi traduit comme étant une combinaison moléculaire de $2H^3N$ et H^2SO_4 , combinaison qui doit se décomposer en ses éléments à une certaine température : on sait qu'il en est effectivement ainsi. Le sulfate de potassium cristallisé peut se scinder aussi en ses éléments K^2SO_4 et K^2SO_4 par l'action de la chaleur, mais comme ces éléments sont identiques, le moyen de s'assurer du fait échappe; nous ferons seulement remarquer que le sulfate de potassium perd sa transparence avant de fondre : n'y aurait-il pas là l'indice de la destruction de la molécule cristalline?

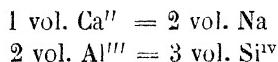
Remarque. — Lorsque les deux sels que nous venons de considérer passent à l'état de sels acides, le premier, $KHSO_4$, a encore un volume atomique égal à 42, mais le second, $(NH^4)HSO_4$, a un volume 18; ils ne peuvent plus d'après cela être isomorphes.

Dans une intéressante étude sur la composition de certains silicates, Streng (**) a discuté les vues de Weltzien et de Tschermak concernant la classification de ces espèces chimiques; il a montré que les propositions de ces minéralogues, bonnes quant au fond, rencontraient pourtant des difficultés sérieuses, provenant de ce que la

(*) Pogg. Ann., t. XVIII, p. 469; t. LVIII, p. 468.

(**) Neues Jahrbuch für Mineralogie, etc., 4. und 5. Heft, 1865.

loi de Mitscherlich concernant l'isomorphisme ne se vérifie pas dans toute sa rigueur. Les faits puisés dans ce que l'on a appelé l'isomorphisme polymère sont là pour le prouver : ainsi dans les feldspaths anorthiques, *un* atome de calcium est remplacé, souvent dans une seule et même espèce, par *deux* atomes de sodium; de plus, dans les augites et les hornblendes, *deux* atomes d'aluminium sont remplacés par *trois* atomes de silicium. Ces difficultés disparaissent également par l'application de nos hypothèses; elles viennent même les démontrer, car elles permettent de poser :



Les conclusions à tirer de ces faits sont manifestes. Streng les a formulées dans la loi suivante : « Dans les combinaisons de même forme, c'est-à-dire dans les combinaisons comparables entre elles, les parties constitutantes se remplacent tantôt en nombres d'atomes égaux (isomorphisme monomère), tantôt en nombres d'atomes inégaux mais équivalents entre eux (isomorphisme polymère). »

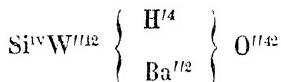
Il est surprenant qu'après avoir démontré cette loi, Streng ne l'ait pas généralisée en disant que l'atomicité est une fonction du volume qu'occupent les atomes des éléments.

Les exemples suivants, recueillis par Streng, contribueront à démontrer la chose.

$\text{Ag}^{\text{I}}\text{S}''$ est isomorphe avec $\text{Ni}''\text{S}''$, c'est-à-dire que deux atomes d'argent monoatomique occupent le même volume qu'un atome de nickel biatomique.

D'après Nicklès, les corps $\text{Pb}(\text{NO}_3)^2$ et $\text{Pb}(\text{NO}_3)^2 + \text{H}_2\text{O}$ sont isomorphes; donc H^2 occupe le même volume que O.

D'après Marignac, $\text{SiO}^2 + 12\text{WO}^5 + 4\text{H}_2\text{O}$ est isomorphe avec $\text{SiO}^2 + 12\text{WO}^5 + 2\text{BaO} + 2\text{H}_2\text{O}$; par conséquent, $\text{Si}^{\text{IV}} \text{W}''^{12}\text{H}''^8\text{O}''^{42}$ est isomorphe avec

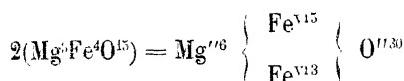


c'est-à-dire que $2\text{Ba}''$ remplacent $4\text{H}'$ ou que Ba'' a le même volume que $2\text{H}'$.

Dans le groupe des augites et des hornblendes, on rencontre les deux silicates isomorphes $\text{R}'\text{O} \cdot \text{SiO}_3$ et $5\text{RO} + 2\text{Al}_2\text{O}_5$, où $\text{R}'^5\text{Si}^{IV}5\text{O}'''_9$ est isomorphe avec $\text{R}'^5\text{Al}^{VI}2\text{O}'''_9$; or Al^2 représente 12 volumes et 5Si aussi.

D'après Rammelsberg, $\text{R}'^5\text{Si}^{IV}5\text{O}^9$ serait isomorphe avec $\text{Fe}^{VI}\text{Si}^{IV}5\text{O}'''_9$, ce qui montre que $5\text{R}'$ occupent le même volume que Fe^{VI} .

Ensuite :

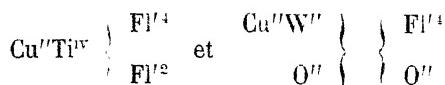


est isomorphe avec



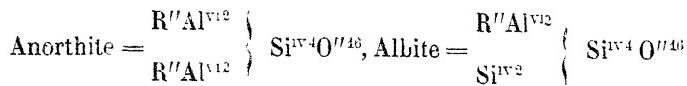
d'où l'on voit que 5 Fe^{VI} , qui compte 18 volumes atomiques, est isomorphe avec $9\text{ R}'$, qui compte aussi 18 volumes atomiques.

D'après Marignac, $\text{CuFl}^2 + \text{TiFl}^4$ et $\text{CuFl}^2 + \text{WF}^6 + \text{CuO}$, WO^5 sont isomorphes; on peut écrire ces formules ainsi :



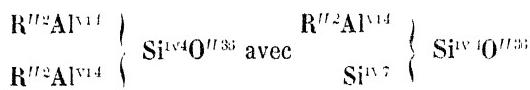
on voit alors que Ti^{IV} , qui représente 4 volumes, est remplacé par W'' et O'' , qui, ensemble, représentent 4 volumes; ensuite $2\text{ Fl}'$ est remplacé par O'' .

Prenons maintenant quelques exemples parmi les silicates isomorphes :



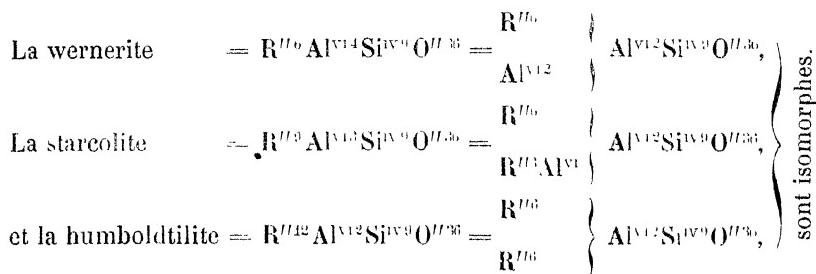
par conséquent $\text{R}''\text{Al}^{VI}2$, en tout 8 volumes, sont remplacés dans l'albite par $\text{Si}^{IV}2$, également de 8 volumes.

D'après Rammelsberg, on rencontre dans la série des staurolithes l'isomorphisme de :

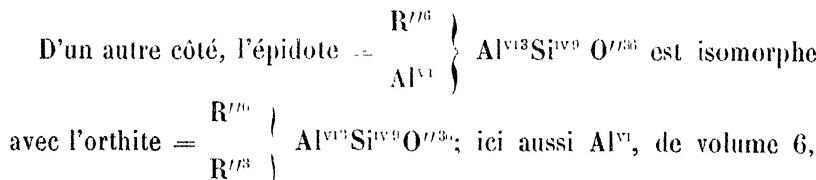


$\text{R}''^2\text{Al}^{\text{VI}4}$ représentant 28 volumes atomiques, ainsi que $\text{Si}^{\text{IV}7}$.

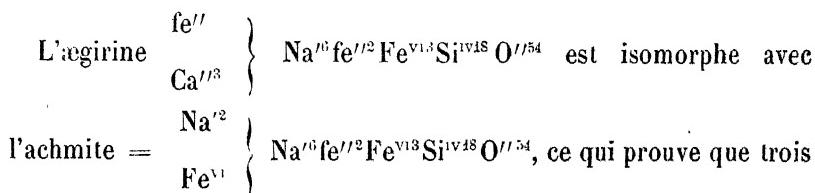
Démontrons encore par quelques exemples comment d'autres cas d'isomorphisme peuvent trouver une interprétation par nos hypothèses. Les formules suivantes ont été puisées dans le *Manuel de minéralogie* de Rammelsberg.



Par conséquent, $\text{Al}^{\text{VI}2}$, du volume atomique 12, sont remplacés par $\text{R}''^5\text{Al}^{\text{VI}1}$ et par R''^6 , qui ont aussi chacun le même volume 12.



se trouve remplacé par trois atomes de R'' ; donc R occupe le $4/5$ du volume occupé par Al^{VI} .



atomes de calcium occupent le même volume qu'un groupe ferricum ; on a, en effet, dans les deux cas 6 volumes atomiques. On voit aussi qu'un groupe ferrosum, du volume 2, occupe le même espace que deux atomes de sodium.

Nous croyons inutile de multiplier davantage ces exemples tirés de l'isomorphisme polymère ; nous allons maintenant voir comment les choses se passent dans le cas de l'isomorphisme monomère. On verra par les exemples suivants que les groupes de corps isomorphes comptent exactement le même nombre de volumes atomiques, ou, quand ce nombre est différent, qu'il est un multiple simple de celui auquel il doit être comparé. Nous avons accumulé un grand nombre d'exemples parce que ces derniers ne constituent pas des preuves directes pour nos hypothèses ; ce n'est que par la réunion d'un grand nombre de faits que l'on pourra se former une conviction à leur égard. C'est guidé par cette considération que nous avons transcrit ici la table suivante (*). On verra que les groupes de corps isomorphes présentent, à quelques exceptions près et sur lesquelles nous reviendrons, un même volume atomique.

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système régulier.		
(1) Chlorure de potassium	KCl	2
— de sodium	NaCl	2
— de lithium	LiCl	2
— d'ammonium	H ₄ NCl	8
— de caesium	CsCl	2
— de rubidium	RbCl	2
— de thallium	TlCl	2
Bromure de potassium	KBr	2

(*) Tirée du *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, par AD. WURTZ, t. II, p. 53.

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système régulier. (Suite.)		
Bromure de sodium	NaBr	2
— d'ammonium	H ₄ NBr	8
Iodure de potassium	KI	2
— de sodium	NaI	2
— d'ammonium	H ₄ NI	8
Fluorure de potassium	KF _l	2
— de sodium	NaF _l	2
(2) Sulfure de plomb	PbS	4
Séléniure de plomb	PbSe	4
(3) Bisulfure de fer	FeS ²	6
— de manganèse	MnS ²	6
Arséniosulfure de cobalt . . .	2CoAsS	14
— de nickel	2NiAsS	14
Antimoniosulfure de nickel . .	2NiSbS	14
(4) Oxyde de magnésium	MgO	4
— de nickel	NiO	4
(5) Acide antimonieux	Sb ² O ⁵	12
— arsénieux	As ² O ⁵	12
(6) Groupe des spinelles :		
Oxyde alumino-magnésien . .	MgAl ² O ⁴	16
— alumino-ferreux	FeAl ² O ⁴	16
— alumino-zincique . . .	ZnAl ² O ⁴	16

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système régulier. (Suite.)		
Oxyde ferrico-magnésien . . .	MgFe ² O ⁴	14
— ferrico-zincique . . .	ZnFe ² O ⁴	14
— ferrico-ferreux . . .	FeFe ² O ⁴	14
— chromico-ferreux . . .	FeCr ² O ⁴	14
— de titane et de fer . . .	TiFeO ⁴	14
(7) Nitrate de baryum	Ba(NO ⁵) ²	20
— de strontium	Sr(NO ⁵) ²	20
— de plomb	Pb(NO ⁵) ²	20
(8) Chlorate de sodium	NaClO ⁵	8
Bromate de sodium	NaBrO ⁵	8
Iodate d'ammonium	(H ⁵ N)IO ⁵	14
(9) Chlorate de nickel	Ni(ClO ⁵) ² + 6H ² O	40
— de cobalt	Cb(ClO ⁵) ² + 6H ² O	40
— de cuivre	Cu(ClO ⁵) ² + 6H ² O	40
Bromate de magnésium	Mg(BrO ⁵) ² + 6H ² O	40
— de zinc	Zn(BrO ⁵) ² + 6H ² O	40
— de nickel	Ni(BrO ⁵) ² + 6H ² O	40
— de cobalt	Cb(BrO ⁵) ² + 6H ² O	40
(10) Groupe des grenats :		
Grossulaire	CaAl ² Si ⁵ O ¹⁰	40
Pyrope	MgAl ² Si ⁵ O ¹⁰	40
Almandine	FeAl ² Si ⁵ O ¹⁰	40
Spessartite	MnAl ² Si ⁵ O ¹⁰	40

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique
Système régulier. (<i>Sintel.</i>)		
Mélanite	$\text{CaFe}^2\text{Si}^5\text{O}^{10}$	38
Ouvarowite	$\text{CaCr}^2\text{Si}^5\text{O}^{10}$	38
(11) Chloroplatinate de potassium .	K^2PtCl^6	12
— d'ammonium .	$(\text{NH}^3)^2\text{PtCl}^6$	24
Chloroiridate de potassium .	K^2IrCl^6	12
— d'ammonium .	$(\text{NH}^3)^2\text{IrCl}^6$	24
Chlorostannate de potassium .	K^2SnCl^6	12
— d'ammonium .	$(\text{NH}^3)^2\text{SnCl}^6$	24
Chloropalladate de potassium .	K^2PdCl^6	12
— d'ammonium .	$(\text{NH}^3)^2\text{PdCl}^6$	24
(12) Groupe des aluns :		
Alumino-ammonique . . .	$\text{Al}^2(\text{NH}^3)^2(\text{SO}^4)^4 + 24\text{H}_2\text{O}$	$156 = 26 \times 6$
Alumino-potassique . . .	$\text{Al}^2\text{K}^2(\text{SO}^4)^4 + 24\text{H}_2\text{O}$	$144 = 24 \times 6$
Alumino-lithique . . .	$\text{Al}^2\text{Li}^2(\text{SO}^4)^4 + 24\text{H}_2\text{O}$	144
Alumino-thallique . . .	$\text{Al}^2\text{Tl}^2(\text{SO}^4)^4 + 24\text{H}_2\text{O}$	144
Ferrico-potassique . . .	$\text{Fe}^2\text{K}^2(\text{SO}^4)^4 + 24\text{H}_2\text{O}$	144
Ferrico-ammonique . . .	$\text{Fe}^2(\text{NH}^3)^2(\text{SO}^4)^4 + 24\text{H}_2\text{O}$	156
Manganico-potassique . . .	$\text{Mn}^2\text{K}^2(\text{SO}^4)^4 + 24\text{H}_2\text{O}$	144
Manganico-ammonique . . .	$\text{Mn}^2(\text{NH}^3)^2(\text{SO}^4)^4 + 24\text{H}_2\text{O}$	156
Chromico-potassique . . .	$\text{Cr}^2\text{K}^2(\text{SO}^4)^4 + 24\text{H}_2\text{O}$	144
Chromico-ammonique . . .	$\text{Cr}^2(\text{NH}^3)^2(\text{SO}^4)^4 + 24\text{H}_2\text{O}$	156
Système tétragonal.		
(1) Oxyde stannique	SnO^2	8
— titanique	TiO^2	8

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système tétragonal. (Suite.)		
(2) Sulfate de nickel	$\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	40
Séléniate de nickel	$\text{NiSeO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	40
— de zinc	$\text{ZnSeO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	40
(3) Phosphate de potasse	KH_2PO_4	14
Arséniate de potasse	KH_2AsO_4	14
Phosphate d'ammonium	$\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$	20
Arséniate —	$\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{AsO}_4$	20
(4) Sulfate d'argent ammoniacal . .	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	24
Séléniate —	$\text{AgSeO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	24
Chromate —	$\text{AgCrO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	24
(5) Sulfate de cuivre	$\text{CuSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	36
— de magnésie	$\text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	36
— de zinc	$\text{ZnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	36
— de nickel	$\text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	36
(6) Tungstate de calcium	CaWO_4	12
— de plomb	PbWO_4	12
Molybdate de plomb	PbMoO_4	12
Système rhomboédrique.		
(1) Arsenic	As^2	6
Antimoine	Sb^2	6
Bismuth.	Bi^2	6

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique
Système rhomboédrique. (<i>Shilic.</i>)		
(2) Alumine	Al_2O_5	12
Oxyde ferrique.	Fe_2O_3	12
— ferricotitanique	FeTiO_3	12
— chromique	Cr_2O_3	12
(3) Carbonate de calcium.	CaCO_3	12
— de magnésium	MgCO_3	12
— de manganèse. . . .	MnCO_3	12
— de zinc	ZnCO_3	12
— de fer	FeCO_3	12
(4) Sulfo-antimonite d'argent . . .	Ag_2SbS_3	12
Sulfarsénite d'argent	Ag_2AsS_3	12
(5) Sulfure de cadmium	CdS	4
— de zinc.	ZnS	4
(6) Hyposulfate de calcium	$\text{CaS}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	34
-- de strontium. . . .	$\text{SrS}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	34
-- de plomb	$\text{PbS}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	34
(7) Chlorophosphate de calcium. . .	$\text{Ca}^5(\text{PO}_4)_5\text{Cl}$	44
— de strontium . . .	$\text{Sr}^5(\text{PO}_4)_5\text{Cl}$	44
— de plomb . . .	$\text{Pb}^5(\text{PO}_4)_5\text{Cl}$	44
Chlorarséniate de plomb. . . .	$\text{Pb}^5(\text{AsO}_4)_5\text{Cl}$	44
Chlorovanadate de plumb	$\text{Pb}^5(\text{VO}_4)_5\text{Cl}$	44
(8) Fluozirconate de nickel	$\text{NiZrF}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	36

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système rhomboédrique. (Suite.)		
Fluosilicate de nickel	$\text{NiSiF}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	36
Fluostannate de nickel	$\text{NiSnF}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	36
Fluozirconate de zinc	$\text{ZnSrF}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	36
Système orthorhombique.		
(1) Acide arsénieux	As^2O_5	12
— antimomieux	Sb^2O_5	12
(2) Hydrate d'alumine	$\text{Al}^2\text{H}_2\text{O}_4$	18
— ferrique	$\text{Fe}^2\text{H}_2\text{O}_4$	18
— manganique	$\text{Mn}^2\text{H}_2\text{O}_4$	18
(3) Carbonate de calcium	CaCO_3	12
— de strontium	SrCO_3	12
— de baryum	BaCO_3	12
— de plomb	PbCO_3	12
(4) Sulfate de calcium	CaSO_4	12
— de strontium	SrSO_4	12
— de baryum	BaSO_4	12
— de plumb	PbSO_4	12
(5) Sulfate de sodium	Na^2SO_4	12
— d'argent	Ag^2SO_4	12
Séléniate de sodium	Na^2SeO_4	12
— d'argent	Ag^2SeO_4	12

NOMS.	Formule chimique	Volume atomique.
Système orthorhombique. (Suite.)		
(6) Sulfate de potassium . . .	K ² SO ⁴	12
— d'ammonium . . .	(NH ⁴) ² SO ⁴	24
— de thallium . . .	TlSO ⁴	12
Séléniate de potassium . . .	K ² SeO ⁴	12
Chromate — . . .	K ² CrO ⁴	12
Manganate — . . .	K ² MnO ⁴	12
(7) Sulfate de magnésium . . .	MgSO ⁴ + 7H ² O	40
— de zinc	ZnSO ⁴ + 7H ² O	40
— de nickel	NiSO ⁴ + 7H ² O	40
— de fer	FeSO ⁴ + 7H ² O	40
— de cobalt	CbSO ⁴ + 7H ² O	40
(8) Sulfure d'antimoine . . .	Sb ₂ S ⁵	12
— d'arsenie	As ₂ S ⁵	12
(9) Nitrate de potassium . . .	KNO ⁵	10
— d'ammonium . . .	(NH ⁴)NO ⁵	16
— d'argent	AgNO ⁵	10
(10) Phosphate de sodium . . .	NaH ² PO ⁴ + H ² O	18
Arséniate —	NaH ² AsO ⁴ + H ² O	18
Système clinorhombique.		
(1) Sulfate acide de potassium . .	KHSO ⁴	12
Séléniate — . . .	KHSeO ⁴	12
(2) Sulfate de calcium	CaSO ⁴ + 2H ² O	20
Séléniate —	CaSeO ⁴ + 2H ² O	20

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système clinorhombique. (Suite.)		
(3) Sulfate de magnésium	MgSO ⁴ + 7H ₂ O	40
— de zinc	ZnSO ⁴ + 7H ₂ O	40
— de cobalt	CbSO ⁴ + 7H ₂ O	40
— de nickel	NiSO ⁴ + 7H ₂ O	40
— de fer	FeSO ⁴ + 7H ₂ O	40
Séléniate de magnésium	MgSeO ⁴ + 7H ₂ O	40
— de cobalt	CbSeO ⁴ + 7H ₂ O	40
(4) Sulfate de fer	FeSO ⁴ + 6H ₂ O	36
— de cobalt	CbSO ⁴ + 6H ₂ O	36
— de manganèse.	MnSO ⁴ + 6H ₂ O	36
Séléniate de cobalt	CbSeO ⁴ + 6H ₂ O	36
(5) Sulfate de sodium	Na ² SO ⁴ + 10H ₂ O	52
Séléniate —	Na ² SeO ⁴ + 10H ₂ O	52
Chromate —	Na ² CrO ⁴ + 10H ₂ O	52
(6) Phosphate d'ammonium	(NH ₄) ₂ HPO ⁴	26
Arséniate —	(NH ₄) ₂ HAsO ⁴	26
(8) Fluostannate de cuivre	CuSnF ₆	28
Fluosilicate —	CuSiF ₆	28
Fluotitanate —	CuTiF ₆	28
Fluoxytungstate —	CuW F ₆ O	28
Système anorthique.		
(1) Sulfate de cuivre	CuSO ⁴ + 5H ₂ O	32
— de manganèse.	MnSO ⁴ + 5H ₂ O	32

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système anorthique. (Suite.)		
Sulfate de fer	$\text{FeSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	32
Séléniate de cuivre	$\text{CuSeO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	32
— de manganèse	$\text{MnSeO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	32
(2) Bichromate de potassium . .	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	20
— d'argent.	$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	20

Observations. — Nous avons omis à dessein le groupe des perchlorates du type orthorhombique, parce que la formule des perchlorates ne représente pas avec assez de certitude la grandeur de la molécule. — Le groupe des nitrates de sodium et de potassium, du type rhomboédrique, a été également omis, parce qu'il figurait déjà dans le type précédent. Quant au fluoxyniobate de potassium, du type clinorhombique, sa formule est trop douteuse pour pouvoir être prise en considération.

Nous devons appeler ici l'attention sur un fait de la plus haute importance et que l'on aura remarqué sans aucun doute en parcourant les nombreux exemples d'isomorphisme tant polymère que monomère précités. Dans les corps qui se présentent sous des formes différentes, tels que le fer, qui fonctionne tantôt comme ferrosum, tantôt comme ferricum, ce n'est que la partie active de l'atomicité qui peut être comptée comme volume atomique : ainsi le groupe ferrosum occupe un volume = 2. La signification de ces faits ne manque pas d'intérêt; cependant, leur interprétation étant toute chimique, nous ne l'aborderons que lorsque nous traiterons ces questions au point de vue chimique. Qu'il nous soit seulement permis d'émettre ici, sous bénéfice d'inventaire, l'idée que tous les corps polyatomiques sont composés. Nous entreprendrons sous peu les recherches expérimentales nécessaires pour résoudre la question.

Avant de terminer, nous devons encore toucher un point qui

pourrait paraître, à première vue, infirmer nos hypothèses d'une manière manifeste; nous voulons parler du polymorphisme.

D'après ce qui précède, on serait enclin à admettre que la forme cristalline que revêt une espèce chimique, est une fonction simple du nombre d'unités de volumes atomiques que compte sa molécule: ainsi le sulfure de plomb PbS renfermant 4 de ces unités, devrait appartenir au premier système et à ce système seulement; il en est cependant autrement: le sulfure de plomb peut cristalliser dans le troisième système. Il est facile de se rendre compte de cette anomalie.

La question est double: on sait, en effet, que le polymorphisme peut se manifester sans changement dans la grandeur de la molécule ou à la suite d'une variation des dimensions de celle-ci; occupons-nous d'abord du premier cas et prenons l'exemple du sulfure de plomb.

Comme tous les corps polymorphes d'ailleurs, le sulfate de plomb cristallise toujours dans le même système lorsque les conditions extérieures au sein desquelles le cristal prend naissance sont les mêmes; c'est dans la variation de ces conditions que nous devons chercher la cause du polymorphisme.

La plus puissante de ces conditions est incontestablement la *température*: ainsi le sulfure de plomb cristallisant à des températures relativement basses donne des rhomboèdres, et des cubes si la cristallisation se fait à une température plus élevée. Or, nous avons vu plus haut qu'au moment où une molécule prenait l'état solide, les centres d'oscillation de ses parties constituantes, ou mieux ses sommets, reçoivent des positions fixes et invariables, et que cette liaison provient de l'équilibre qui s'établit entre les forces moléculaires dont la tendance est de rapprocher les atomes, et l'action de la chaleur, qui a pour objet de les dissocier. Si l'un de ces facteurs varie, ou s'ils varient différemment tous deux, comme c'est le cas, il est évident qu'à des températures différentes doivent correspondre des états d'équilibre différents. Ce n'est pourtant pas à dire qu'il doit *en être ainsi pour tous les corps*; ainsi nous pouvons distinguer entre autres deux cas: celui des corps dont la formule chimique représente directement le nombre de volumes atomiques nécessaire pour obtenir la forme cristalline primitive (le Na²SO⁴ dont le volume est 12 nous en offre un exemple), et celui des corps dont la formule

chimique ne conduit qu'à un volume atomique sous-multiple du nombre de volumes de la forme primitive; nous avons admis que les formes cristallines primitives étaient alors des combinaisons moléculaires de 2, 3, 4,... fois la molécule chimique.

Considérons maintenant conjointement le sulfate de sodium et le sulfure de plomb : lorsque la température augmente, le cristal de PbS tendra à se dissocier avant Na^2SO_4 , puisqu'il représente une combinaison moléculaire tandis que l'autre représente une combinaison atomique; les tensions du cristal PbS devront donc être différentes à des températures élevées qu'à des températures basses et il pourra résulter de ce chef un changement dans la valeur des angles du cristal : le rhomboèdre deviendra un cube. Entre les mêmes limites de température, le sulfate de sodium ne subira pas de dissociation de même ordre que le sulfure de plomb, et ce corps sera monomorphe.

Le polymorphisme des corps simples nous présente un exemple du second cas mentionné plus haut.

Pour rendre compte de cette dernière anomalie, il suffit de démontrer que la molécule d'un corps simple diffère en grandeur dans les différentes formes cristallines que ce corps peut présenter. On pourrait certes invoquer à l'appui de cette opinion les phénomènes physiques différents que manifestent ces corps dans ces états, mais nous croyons pouvoir démontrer la chose plus directement.

Pour cela, considérons le polymorphisme du carbone; et pour rendre la démonstration générale, admettons aussi le carbone amorphe dans notre raisonnement. Nous aurons donc à étudier le diamant, le graphite et le carbone amorphe.

On sait que Dulong et Petit ont démontré que la chaleur atomique était une constante de la nature; leur loi peut s'exprimer par la relation $AC = \text{const.}$, où C est le calorique spécifique et A le poids atomique d'un corps élémentaire. A la vérité, la loi n'est rigoureuse pour aucun élément, le produit AC n'est pas constant, mais il varie entre certaines limites. Quoi qu'il en soit, de puissants motifs ont déterminé les physiciens à considérer cette loi comme l'expression de la vérité; nous ferons comme eux.

Le calorique spécifique du diamant a été déterminé par Regnault et trouvé égal à 0.1469; celui du graphite a été l'objet d'un plus grand nombre de déterminations et les valeurs trouvées ne concordent

pas fort bien; nous prendrons donc la valeur moyenne des chiffres suivants, qui paraissent d'ailleurs être ceux qui méritent le plus de confiance :

Graphite naturel	0,202 (Regnault).
— —	0,195 (Wullner et Bettendorf.)
— des hauts fourneaux . . .	0,197 (Regnault.)
— —	0,166 (Kopp.)
— —	0,196 (Wullner et Bettendorf.)
Moyenne. . . .	<hr/> 0,191

Nous adopterons de plus pour le carbone amorphe le chiffre 0.241 de Regnault.

Mais on sait que la loi de Dulong et Petit n'est pas satisfait pour le carbone dans aucun de ses états allotropiques; la valeur de C est trop petite pour chacun d'eux, ce qui porte à croire, indépendamment de toute autre hypothèse, que la molécule de carbone dans ces états n'est pas comparable aux molécules des autres corps, c'est-à-dire que le nombre d'atomes qui la constituent est différent du nombre d'atomes des molécules des autres corps et, de plus, différent entre eux.

Sans rien préjuger sur le nombre absolu de ces atomes, on peut chercher leur rapport; pour cela, il suffit de résoudre $AC = \text{const.}$ après avoir introduit les différentes valeurs de C pour les trois états du carbone. Mais il est évident que cette équation ne peut être satisfait qu'à condition que les trois valeurs de A qu'on obtiendra soient inversement proportionnelles aux trois valeurs de C, c'est-à-dire qu'on doit avoir :

$$0,1469A = \text{const.}$$

$$0,1910A' = \text{const.}$$

$$0,2410A'' = \text{const.}, \text{ ou } A : A' = 0,1910 : 0,1469 = 8 : 6$$

$$A : A'' = 0,2410 : 0,1469 = 8 : 5$$

$$A' : A'' = 0,2410 : 0,1910 = 6 : 5$$

Les nombres des atomes des molécules de diamant, de graphite et de carbone amorphe doivent donc être entre eux comme 8 : 6 : 5.

Or 8 pour nous figure un cube, 6 un hexagone; ne serait-ce pas pour cela que le carbone cristallise dans le premier système pour

donner le diamant et en hexagones pour former le graphite? Quant au chiffre 5, il n'appartient à aucune forme cristalline : ce carbone est amorphe.

On pourra faire sur ces considérations telles réserves qu'on voudra, mais nous croyons qu'on devra bien admettre que, si elles n'expriment pas réellement la vérité, il y a au moins là l'expression d'une singulière coïncidence.

Il va de soi que ces hypothèses rencontreront des difficultés ; mais cela ne doit pas nous surprendre, car elles s'appuient sur la notion de l'atomicité qui, loin d'être fixée définitivement pour chaque corps, est encore l'objet de plus d'une discussion. Encore une fois, nous les considérons comme un moyen d'investigation plutôt que comme l'ébauche d'une théorie de la cristallisation.

Liège, le 15 décembre 1874.

**Sur la dilatation, la chaleur spécifique
des alliages fusibles
et leurs rapports avec la loi de la capacité des atomes
des corps simples et composés pour la chaleur.**

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 2^e sév., t. XXXIX, pp. 548-602, n° 5, mai 1875.)

Vers la fin du siècle dernier, Wilcke et Black introduisirent dans la science la notion des *chaleurs spécifiques*. En réalité, c'est à de Luc (*) que nous devons la première idée de cette notion; nous ne rechercherons pas pourtant quelle part lui revient de cette découverte, car nous serions entraîné alors à devoir montrer comment elle a échappé à Boerhaave (**), qui, en 1752, avait déjà fait beaucoup d'expériences dans cette direction.

Wilcke trouva par ses déterminations que les chiffres exprimant la chaleur spécifique d'un même corps à des températures comprises entre 0° et 100° coïncidaient suffisamment entre eux et il en conclut que la chaleur spécifique était une constante pour un même corps.

Les méthodes données par Wilcke pour déterminer la chaleur spécifique des corps furent bientôt perfectionnées par plusieurs physiciens. Les résultats obtenus furent réunis en tables et l'on essaya de découvrir le parti à tirer de ces relations pour la philosophie naturelle.

On crut en premier lieu pouvoir déduire de ces tables quelques données exactes sur le *zéro absolu*. Les remarquables travaux de Lavoisier et de Laplace sur la chaleur montrèrent bientôt que la voie dans laquelle on s'était engagé conduisait à l'erreur.

(*) DE LUC, *Recherches sur les modifications de l'atmosphère, etc.* Paris, 1772.

(**) BOERHAAVE, *Elementa chemiae, etc.* Lugd. Bat., 1732.

Magellan (*) et Bergmann (**) furent les premiers qui tentèrent de relier les notions que l'on avait acquises sur les chaleurs spécifiques à d'autres notions de la physique. Selon ces physiciens, les chiffres que renferment les tables dressées sur les chaleurs spécifiques n'exprimeraient rien autre chose que la quantité relative de chaleur qui se combine avec les différents corps ou qui disparaît pour le thermomètre, et dans les développements dans lesquels ils sont entrés en vue de démontrer leur manière de voir, ils rapportent les différentes capacités des corps pour la chaleur *aux différentes capacités calorifiques des atomes de ces corps.*

Environ vingt années plus tard (1797), Gren (***) fit remarquer que l'exactitude des nombres produits dans les tables qu'on venait de publier sur les chaleurs spécifiques ne pouvait pas inspirer bien grande confiance parce qu'on s'était servi pour les déterminer de substances qui, comme l'eau, *changeaient de volume avec la température.* Ce physicien admit que les chaleurs spécifiques étaient inversement proportionnelles aux poids spécifiques des corps et attribua la non-vérification de son hypothèse aux erreurs qui s'étaient glissées dans la détermination des chiffres exprimant la chaleur spécifique des corps.

La question en était là lorsque, en 1819, Dulong et Petit (iv), déterminant avec un soin dont leurs devanciers n'avaient pas eu l'idée, la chaleur spécifique de treize corps élémentaires, arrivèrent à cet important résultat que la chaleur spécifique des corps simples est inversement proportionnelle à leur poids atomique et formulèrent ainsi la loi qui porte leur nom :

« Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur. »

On aurait cru qu'une loi si simple allait trouver le meilleur accueil de la part des physiciens et surtout des chimistes, car pour ceux-ci elle avait une importance immense. Il en fut cependant autrement. On s'aperçut bientôt que la chaleur spécifique des corps n'était pas

(*) MAGELLAN. *Essai sur la nouvelle théorie du jeu élémentaire et de la chaleur des corps.* Londres, 1780.

(**) BERGMANN. *De primordiis chemiae.* Upsala, 1779.

(***) GREN. *Grundriss der Naturlehre,* § 553. Halle, 1797.

(iv) DULONG et PETIT, Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. (*Ann. de chimie et de physique*, t. X, p. 395.)

constante, mais variait, entre autres avec la température. On en arriva à considérer la loi de Dulong et Petit comme une loi limite, malgré les efforts tentés pendant ce temps par Neumann (*) pour faire disparaître le discrédit qui l'entourait.

Ce n'était qu'en reprenant à nouveau la détermination de la chaleur spécifique du plus grand nombre possible de corps dans des conditions différentes de température, de densité, d'état, etc., que l'on pouvait arriver à découvrir si la loi de Dulong et Petit était illusoire ou non. Regnault entreprit ce labeur à partir de 1840 et par ses recherches classiques démontra l'exactitude de la loi, du moins pour un grand nombre d'éléments, et généralisa par conséquent la loi de Neumann.

On se trouva alors en possession d'un tableau donnant la chaleur de 47 éléments pour lesquels les déterminations avaient été faites avec une admirable exactitude : si l'on fait le produit de la chaleur spécifique des corps consignés dans ce tableau par leur poids atomique respectif, on n'arrive pas cependant rigoureusement au même chiffre. On peut opérer le classement suivant parmi les éléments, d'après les exceptions que présente la chaleur de leurs atomes à la loi de Dulong et Petit.

En premier lieu, on remarque 57 éléments pour lesquels la loi se vérifie assez bien ; tous les métaux, sauf l'aluminium, se trouvent dans cette série ; la valeur maxima de la chaleur de leurs atomes est 6.9 (molybdène) et la valeur minima 6.0 (cuivre, magnésium, rhodium, argent et antimoine). Dans le second groupe on peut comprendre les éléments qui s'écartent davantage de la loi ; ce sont :

L'aluminium dont la chaleur atomique est 5,8		
Le phosphore	—	5,4
Le bore	—	5,4
Le soufre	—	5,2
Le fluor	—	5,0 (calculé).
Le silicium	—	4,6
Le chlore	—	3,3
L'oxygène	—	2,48
L'azote	—	2,4
L'hydrogène	—	2,4
Le carbone	—	1,1 à 2,9 selon l'état allotropique.

(*) NEUMANN, Untersuchungen über die specifische Wärme der Mineralien. (*Ann. de Poggendorff*, t. XXIII, p. 1.)

Tel est l'état dans lequel se trouvait la question à la suite des recherches de Regnault. On a fait depuis lors jusqu'à nos jours de grands efforts en vue de découvrir le pourquoi de ces exceptions ou mieux pour découvrir si ces exceptions étaient réelles ou seulement apparentes. Il est à remarquer et à regretter à la fois que l'on ait fait beaucoup plus d'hypothèses que d'expériences pour résoudre le problème; il en résulte qu'il est encore pendant aujourd'hui. Nous allons passer rapidement en revue les principales de ces hypothèses, pour arriver à la connaissance exacte du point où en est la question à présent.

En ce qui concerne les 57 éléments pour lesquels la loi se vérifie à peu près, on a admis d'abord que les écarts provenaient des erreurs d'observation, ensuite de ce que la chaleur spécifique varie avec la température et l'état du corps que l'on examine, et cela différemment pour les différents corps. La grandeur que l'on mesure en effet sous le nom de chaleur spécifique se compose en réalité de deux facteurs :

1^o De la *capacité calorifique* (*), c'est-à-dire de la quantité qui indique de combien s'accroît la force vive des mouvements moléculaires, et

2^o D'une quantité qui, disparaissant pour le thermomètre, est employée à vaincre les résistances intérieures ou à effectuer le *travail de disgrégation*.

Il est donc très probable que la chaleur spécifique de quelques éléments est plus grande ou plus petite que ce qu'elle devrait être d'après la loi de Dulong et Petit, parce que ces éléments ont besoin de plus ou moins de chaleur de l'un à l'autre pour opérer le travail de disgrégation. Il faut cependant convenir que si cette hypothèse donne une explication suffisante en ce qui concerne les écarts faibles à la loi de Dulong et Petit, elle est pourtant en contradiction avec d'autres de nos notions sur la chaleur. Nous ne rappellerons à cet égard qu'un seul fait. On admet que le travail intérieur du gaz parfait

(*) Pour éviter toute confusion, M. Clausius a proposé de désigner par l'expression *chaleur spécifique* la quantité de chaleur que l'on doit communiquer à un corps pour éléver sa température de 1° dans les différents états où il peut se trouver, et par l'expression *capacité calorifique* la quantité de chaleur réellement existante dans le corps. Nous avons employé cette dénomination.

est nul et partant que le travail intérieur des gaz hydrogène et oxygène, qui se rapprochent beaucoup du gaz parfait, est négligeable ; cela étant, si l'on détermine la chaleur spécifique de ces gaz sous volume constant, on doit arriver à des nombres qui, multipliés par les poids de l'atome d'hydrogène et d'oxygène, n'exprimeront rien autre chose que la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température de l'atome, les travaux intérieurs et extérieurs étant nuls. On obtient ainsi le chiffre 2.4 pour chacun de ces gaz (*). D'autre part, le chiffre moyen auquel on arrive pour la chaleur atomique des corps solides étant 6.4, on a été conduit à admettre que 6.4 — 2.4 ou 4 représentait la quantité de chaleur nécessaire pour opérer les travaux intérieurs dans les corps solides (Buff). A première vue, il paraît déjà surprenant que la quantité de chaleur nécessitée pour le travail de disgrégation soit près de deux fois aussi grande que la chaleur de l'atome; aussi M. E. Edlund (**) a-t-il fortement ébranlé cette manière de voir par ses belles recherches. Il a fait voir que le travail intérieur était seulement le *dixième* environ de ce qu'il devrait être pour justifier le chiffre 4 mentionné plus haut. Le champ est donc resté ouvert aux hypothèses.

Pour expliquer la grande différence entre les chiffres 6.4 et 2.4 obtenus respectivement pour la chaleur atomique des corps solides et des corps gazeux, H. Kopp suppose que la chaleur des atomes des corps solides est différente de la chaleur des atomes (***) des corps gazeux : cette hypothèse paraît fondée; cependant les preuves sont encore trop isolées pour qu'on puisse la considérer comme démontrée (iv).

La seconde catégorie, dans laquelle nous avons rangé les corps qui présentent des écarts plus grands à la loi de Dulong et Petit, a été l'objet d'hypothèses plus nombreuses encore, on peut même dire plus gratuites. Il est vrai qu'il faut une certaine largeur d'esprit pour

(*) Voir HIRN, *Théorie mécanique de la chaleur*.

(**) E. EDLUND, Untersuchungen über die bei Volumveränderung fester Körper entstehenden Wärmephänomene sowie deren Verhältniss zu der dabei geleisteten mechanischen Arbeit. (*Ann. de Poggendorff*, t. CXIV, p. 1.)

(***) Cette proposition n'est claire que pour autant que l'on attache au mot « atome » le sens que Kopp lui donne.

(iv) H. KOPP, *Ann. der Chemie und Pharm.*, 1863, t. CXXVI, p. 362, et 1864 et 1865, t. III, Suppl., pp. 1 et 289.

ne pas voir dans cette série la réunion de corps paraissant réellement faire exception à la loi.

On crut en premier lieu que c'était dans les chiffres exprimant le poids atomique qu'il fallait chercher l'explication de ces anomalies, que les poids atomiques étaient trop faibles; il est vrai que la loi de Dulong et Petit se trouvait satisfaite en doublant le poids atomique du bore et en quadruplant celui du carbone. Mais si une difficulté s'évanouissait, il en naissait une autre plus grande : les poids atomiques ainsi obtenus étaient en opposition manifeste avec la loi d'Avogadro, qui présente beaucoup plus de probabilités d'exactitude que celle de Dulong et Petit.

Parmi les principales hypothèses qui ont été faites dans la suite se trouve celle de H. Kopp (*). Ce physicien admet que certains corps que nous croyons être élémentaires sont des combinaisons d'autres éléments et même des combinaisons d'ordres différents, de façon que les corps à chaleur spécifique trop faible seraient des combinaisons plus simples et que les corps possédant une chaleur spécifique trop grande seraient des combinaisons plus compliquées. Nous serions entraîné trop loin si nous voulions passer en revue avec M. H. Kopp les faits qu'il croit pouvoir invoquer à l'appui de son hypothèse.

Récemment, M. H.-F. Weber (**) a déterminé le calorique spécifique du carbone sous ses différents états allotropiques entre des limites de température assez éloignées et il a montré que la chaleur spécifique du carbone augmente très rapidement avec la température, au point qu'à 500° environ elle satisfait à la loi de Dulong et Petit : au lieu du chiffre 1.8, on obtient le chiffre 6.4. Entre 0° et 500°, la valeur de la chaleur spécifique a donc triplé. En rapportant ce fait, M. Weber fait remarquer qu'il ne faut pas voir là une confirmation de la loi de Dulong et Petit, mais plutôt une infirmation, car si la chaleur spécifique augmente pour certains corps dans de telles proportions avec la température, on pourrait inventer telle loi qu'on voudrait; il suffirait pour la démontrer de choisir la température qui donne à la chaleur spécifique le chiffre désiré.

(*) H. KOPP, *Loc. cit.*

(**) H.-F. WEBER, Die specifische Wärme des Kohlenstoffs. (*Berichte der deutsche chem. Gesellschaft*, t. V, p. 303.)

M. Lothar Meyer (*) trouve, avec raison, que les conclusions que M. Weber a tirées de ses expériences sont au moins exagérées et il propose les considérations suivantes pour mettre l'hypothèse de Kopp en harmonie avec les faits découverts par M. Weber. « Par ces considérations, dit M. Lothar Meyer, je n'ai pas la prétention d'exprimer exactement les phénomènes qui ont lieu, je veux seulement montrer comment on peut se rendre compte d'exceptions qui, à première vue, paraissent être difficiles à interpréter. » Selon lui, chaque atome d'un élément serait composé de plusieurs parties, ou sous-atomes, qui se meuvent comme système unique à de basses températures, mais qui se décomposent en un nombre plus ou moins grand de parties à des températures plus ou moins élevées. « Pour fixer les idées, continue-t-il, supposons qu'un atome de carbone, qui pèse 12, soit composé de 6 sous-atomes. A 0°, ces 6 sous-atomes forment un système se mouvant comme une seule masse. Pour augmenter sa température d'un degré, il faut lui communiquer la quantité de chaleur qui correspond à la chaleur atomique à 0°, c'est-à-dire 1.1. A 100° environ, on doit lui communiquer une quantité double de chaleur pour obtenir la même augmentation de température ; à 200°, les 12 unités de poids de carbone demandent trois fois autant de chaleur qu'à 0°, et ainsi de suite. Tout ceci devient facile à comprendre dès que l'on admet que le système des 6 sous-atomes se décompose à 100° en deux autres, chacun de 5 sous-atomes, sur lesquels les 2.2 de chaleur se répartissent de façon qu'il en revienne 1.1 à chacun. A 200°, les masses se composent seulement de 2 sous-atomes, le tiers de ce qu'elles étaient à 0°; elles demanderont donc trois fois plus de chaleur, etc. » En d'autres termes, si nous avons bien compris la pensée de M. L. Meyer, la chaleur spécifique du carbone serait 6 fois plus petite à 0° qu'à 500°, parce que le poids de son système de sous-atomes serait 6 fois plus grand à 0° qu'à 500°.

Enfin, dans le courant de cette année même, M. Mendelejeff a publié sur cette question un intéressant travail (**), qui contribuera

(*) LOTHAR MEYER, *Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik*, pp. 87 et 101. Breslau, 1872.

(**) Ce travail n'a encore été publié qu'en russe; il a paru dans le *Journal de la Société chimique russe* (t. II, pp. 28-46). J'en dois la connaissance à l'obligeance d'un de mes amis.

bien certainement à la solution du problème, car il est riche d'observations fondées.

M. Mendelejeff a ordonné dans un tableau tous les corps simples ou composés gazeux d'après la grandeur des écarts que présentent leurs chaleurs moléculaires avec la loi de Dulong et Petit, et par l'examen de ce tableau il a remarqué que :

La chaleur moléculaire étant tantôt plus grande et tantôt plus petite que ce qu'elle devrait être d'après la loi de Dulong, ce sont les corps qui ont un grand poids moléculaire qui présentent le maximum des différences positives, et le maximum des différences négatives a lieu pour les corps qui ont un petit poids moléculaire.

Un second tableau, dans lequel il a ordonné les corps solides d'après le même principe, lui a permis d'observer que :

1° La chaleur spécifique devient plus petite à mesure que le nombre d'atomes croît dans la molécule; elle arrive à donner le chiffre 2.4, puis peut donner un nombre plus faible, ce qui tend à démontrer un travail négatif;

2° A nombre égal d'atomes dans la molécule, la chaleur spécifique s'amoindrit quand le poids et le volume moléculaire augmentent;

3° Le chiffre 6.4 exprime probablement avec exactitude la chaleur atomique d'un grand nombre de solides, parce que leurs molécules présentent un même nombre d'atomes;

4° La petite chaleur spécifique du carbone s'explique par le faible poids atomique et la grande complication de sa molécule : cette complication ressort de la non-volatilité, de l'existence des acides découverts par Brodie et Berthelot, ainsi que de la grande facilité avec laquelle le carbone donne des composés hydrogénés, ce qui correspond toujours à une complication de la molécule.

On voit par ce qui précède qu'en dehors des remarques de M. Mendelejeff, qui s'appuient sur des faits, les considérations et hypothèses qui ont été formulées par les physiciens sur cette question sont loin de la résoudre; elles ne font, en réalité, que soulever d'autres questions et donnent une idée de la complication du problème.

Le moment n'est pas encore venu de résoudre le problème au moyen des matériaux dont on peut disposer aujourd'hui : ils sont insuffisants, et il serait à désirer que leur nombre augmentât. Contribuer dans la mesure de mes forces à la solution de ce problème est

la tâche que je me suis imposée, et j'ai l'honneur de présenter à l'Académie cette première partie de mon travail.

Il était connu de longue date que la chaleur spécifique des corps augmentait avec la température; M. H.-F. Weber a fait voir que pour le carbone elle triplait dans des limites de température encore accessibles à l'expérience, et il a cru voir là une infirmation de la loi de Dulong et Petit. Cependant, si les chaleurs spécifiques étaient une fonction simple de la température, on pourrait entrevoir la possibilité de déterminer cette fonction et, par conséquent, de fixer pour chaque température la part de chaleur qui revient à l'atome et celle employée au travail intérieur.

Une première question à résoudre est donc celle de savoir si cette fonction est simple ou non, c'est-à-dire si l'augmentation du calorique spécifique dépend seulement de l'augmentation de température du corps ou encore d'un autre facteur, du volume peut-être.

En ce qui concerne les corps solides, M. Wilhelm Weber (*) avait déjà fait, il y a longtemps, des recherches dans ce sens. Il comprimait, par un effort subit extérieur, une masse métallique et notait l'augmentation de température qui se produisait de ce chef; il termine son travail par cette conclusion :

« Nous avons remarqué que pour la plupart des corps solides la température augmente lors d'une diminution subite de volume, par conséquent le corps renfermait un excès de chaleur sous son volume primitif; nous en concluons que les corps solides réclament plus de chaleur sous un grand volume que sous un volume faible : en d'autres termes, que la chaleur spécifique sous pression constante est plus grande que la chaleur spécifique sous volume constant. »

Ces expériences de Weber ont été faites à une époque où les vues des physiciens sur la chaleur étaient tout autres que celles d'aujourd'hui; sans discuter ses travaux, on peut émettre un doute sur la rigueur de ses conclusions : en effet, l'effort qu'il a fallu faire pour comprimer les métaux pendant ces expériences n'est pas étranger à l'augmentation de chaleur constatée et, malgré les probabilités

(*) WILHELM WEBER, Ueber die specifische Wärme fester Körper, insbesondere der Metalle. (*Ann. de Poggendorff*, t. XX, p. 177.)

d'exactitude que possèdent les conclusions de M. W. Weber, on ne peut se défendre d'une certaine réserve à leur égard. Il est évident que si l'on pouvait obtenir une variation de volume des corps sans l'application d'une force extérieure, ces objections s'évanouiraient. Les corps qui se dilatent régulièrement avec la température ne peuvent être employés à résoudre le problème, car si l'on constatait même une augmentation du calorique spécifique avec le volume, on ne serait pas fixé sur la question de savoir s'il faut attribuer cet accroissement à l'augmentation du volume ou de la température, puisque l'un peut être la mesure de l'autre. Cependant, il en est autrement des corps qui *se contractent* par la chaleur et qui présentent un maximum de densité à une certaine température; pour ceux-ci, on peut dire que si l'on observe une diminution de la chaleur spécifique entre les limites de température auxquelles correspond le volume minimum, c'est bien à la variation du volume qu'il faut rapporter le phénomène et non à la température, qui, elle, aurait dû produire un effet opposé.

Les corps qui présentent un maximum de densité sont assez nombreux; il m'a semblé que pour la solution de la question qui nous occupe, les alliages métalliques convenaient le mieux, car leurs constituants étant solides aux températures ordinaires, il n'y a pas lieu de tenir compte de l'hypothèse de Kopp. On ne connaîtait cependant qu'un seul alliage jouissant de cette propriété: c'est celui qui porte le nom d'*alliage de Rose*; j'ai pu y joindre trois autres, de sorte que les probabilités d'exactitude de ces recherches se trouvent être plus grandes.

Dilatation des alliages.

Il importait de déterminer avec le plus grand soin la dilatation des alliages de degré en degré pour arriver à la connaissance exacte des températures auxquelles les anomalies de la dilatation se présentent.

Deux physiciens se sont occupés de déterminations de ce genre: ce sont G.-A. Erman et H. Kopp; ils ont donné chacun une méthode différente pour atteindre le but proposé. Erman (*) employait

(*) ERMAN, Ueber den Einfluss der Liquefaction auf das Volumen und die Ausdehnbarkeit einiger Körper. (*Ann. de Poggendorff*, t. IX, p. 557.)

à cet effet la balance hydrostatique : il plaçait la substance à essayer dans une capsule suspendue au plateau d'une balance et faisait plonger cette capsule totalement dans un bain d'huile dont on pouvait augmenter la température; il déterminait la densité du métal à différents degrés par pesées et en déduisait la dilatation. Cette méthode ne paraît pas suffisamment exacte, car, pour ne signaler qu'un seul de ses défauts, les courants d'air chaud ascendants provenant du foyer sur lequel se trouvait le bain d'huile devaient tendre à entraîner le fléau de la balance et influencer par là le résultat des pesées.

H. Kopp (*) employa une autre méthode lorsqu'il détermina les changements de volume qui surviennent pendant la fusion des corps. Il prenait un petit vase cylindrique en verre, fermé à un bout, le remplissait d'huile d'olive dont il connaissait le coefficient de dilatation, y plongeait ensuite le corps à examiner et fermait le vase au moyen d'un bouchon en liège traversé par un tube très étroit en verre. Portant ensuite cet appareil à différentes températures dans un bain d'huile, il observait l'ascension de l'huile d'olive dans le tube étroit; elle devait exprimer la somme de la dilatation de l'huile et du corps à examiner : la première étant connue, on pourrait arriver à la connaissance de la seconde. Cette méthode est bonne en principe, c'est celle-là que j'ai suivie : j'ai cru pourtant devoir y apporter quelques changements dans les détails.

L'appareil que j'ai fait construire est représenté en demi-grandeur naturelle figure 1. Il se compose d'un réservoir sphérique en verre R, destiné à recevoir le corps à examiner ainsi que l'huile d'olive. Ce réservoir est fermé par un thermomètre rodé sur l'ouverture, de manière à opérer une fermeture aussi parfaite que possible; la boule du thermomètre se trouve à peu près au centre du réservoir en verre. A la sphère en verre est soudé un tube très étroit V, dont la partie inférieure plonge un peu dans la boule, comme l'indique la figure; il est exactement calibré et divisé en un certain nombre de parties égales (200). Ce tube a environ 20 centimètres de long. Si nous supposons maintenant l'appareil fermé et plein d'huile jusqu'à la division 0 du tube V, il suffit, vu ses proportions, de le chauffer de 3° environ pour provo-

(*) H. Kopp, Ueber die Volumänderungen einiger Substanzen beim Erwärmen und Schmelzen. (*Ann der Chemie und Pharm.*, t. XCII. 1853.)

quer l'ascension de l'huile jusqu'à la 200^{me} division. On ne pourrait donc se servir de cet instrument qu'entre des limites restreintes de 5 degrés de température. Pour obvier à cet inconvénient, il se trouve vis-à-vis du tube V un autre tube également soudé à la sphère et

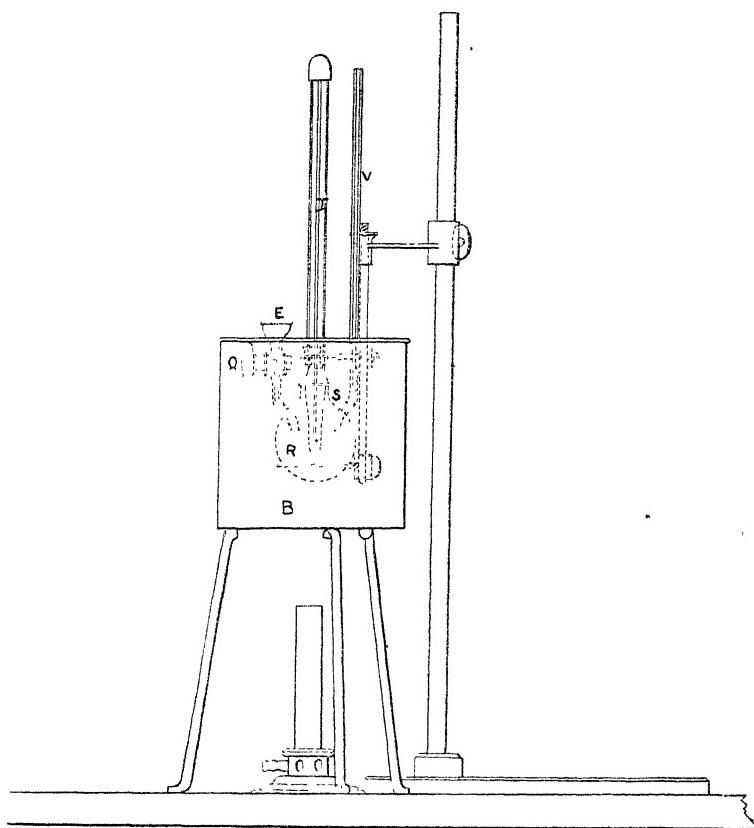


FIG. 4.

portant un entonnoir E, muni d'un robinet Q. Lorsque, par suite de la dilatation, l'huile est arrivée au haut du tube V, on ouvre le robinet Q et l'huile s'écoule dans l'entonnoir E; en insufflant légèrement de l'air dans le tube V, on force l'huile à descendre de nouveau jusqu'au O de l'échelle; cela fait, on ferme le robinet et l'appareil se trouve prêt à subir derechef l'influence d'une augmentation de 5 degrés de température. L'huile ayant encore rempli le tube V, on la laisse

écouler en E et ainsi de suite : on peut donc, par ce moyen, employer cet appareil entre des limites de température aussi grandes que le permet l'huile elle-même. Il est clair qu'on aurait pu s'épargner cette manœuvre en prenant le tube V plus long, mais il y aurait eu un inconvénient plus grand encore ; on peut en effet facilement s'assurer que si même l'appareil ne devait servir qu'entre 0 et 100 degrés, le tube V devrait avoir 4 mètres de haut ! Laisser successivement écouler de l'huile hors de l'appareil a, il est vrai, un inconvénient : la portion de l'huile sortie de l'appareil ne participant plus à la dilatation de la quantité restée, il y aura lieu de faire subir aux indications fournies par la lecture de l'échelle du tube V une certaine correction ; nous verrons plus loin comment se fait cette correction. Cet appareil est maintenu au moyen d'une pince en laiton au milieu d'un bain d'huile qu'on peut chauffer. Dans le bain d'huile plonge encore un thermomètre que nous n'avons pas indiqué sur la planche, pour ne pas trop compliquer la figure.

Avant de se servir de cet appareil, il fallait déterminer son volume, ou plutôt le rapport existant entre le volume A du réservoir R jusqu'au 0 du tube V et le volume a compris entre deux divisions du tube V. Cette opération a été faite en pesant l'appareil plein de mercure jusqu'à la division 200, etc., d'après la méthode ordinaire ; voici le résultat des six déterminations que nous avons faites : le rapport $\frac{A}{a}$ a été trouvé égal à :

1 ^o	17619,2
2 ^o	17620,3
3 ^o	17619,0
4 ^o	17619,7
5 ^o	17619,0
6 ^o	17620,8
MOYENNE		17619,6

Nous prendrons le volume d'une division du tube V comme *unité de volume* dans ce qui suit.

Le coefficient de dilatation du verre, déterminé également d'après les méthodes ordinaires, a été trouvé égal à 0.00002525 entre 0 et 425°.

En possession de ces chiffres, on peut maintenant employer cet

appareil à déterminer le coefficient de dilatation de l'huile d'olive qui servira plus tard à déterminer la dilatation des alliages.

De l'huile d'olive épurée, telle que la fournit le commerce, a été abandonnée pendant quelque temps sous une cloche dans le vide, afin de la sécher le plus complètement possible. Sa densité, déterminée par la méthode du flacon, était 0.9252. Exposer en détail la conduite de l'opération, donner une idée du temps nécessaire pour que l'équilibre de température s'établisse au dehors et au dedans de l'appareil, signaler, en un mot, les précautions dont il faut s'entourer pour mener à bonne fin une détermination de ce genre, aurait, à la vérité, un certain intérêt; cependant nous ne le ferons pas, parce que nous sommes convaincu que cette exposition serait encore plus fastidieuse qu'utile. Nous passerons donc immédiatement au résultat obtenu. Cinq séries de neuf observations chacune ont conduit à la formule suivante :

$$V = V(1 + \underset{o}{0,000786t} + 0,0000007721t^2 - 0,000000003428t^3),$$

elle s'applique à des températures comprises entre 0 et 125°.

Erman et Kopp avaient trouvé respectivement pour l'huile d'olive, lors de leurs recherches, les formules suivantes :

$$V = V(1 + \underset{o}{0,000890t} + 0,0000004450t^2 + 0,000000009317t^3) \text{ Erman.}$$

$$V = V(1 + \underset{o}{0,000789t} + 0,0000007726t^2 - 0,00000000827t^3) \text{ Kopp.}$$

On voit que notre formule s'accorde assez bien avec celle de Kopp; cette concordance n'a pas pourtant grande signification et peut être due au hasard, car l'huile d'olive, telle que le commerce la fournit, n'est pas constante dans ses propriétés.

Ces déterminations préliminaires terminées, on peut passer à l'étude de la dilatation des alliages.

Les alliages dont je me suis servi sont les alliages dits fusibles et connus sous les noms d'*alliages de Rose, de Darct, de Wood et de Lipowitz* (*), composés de bismuth, de plomb, d'étain et de cadmium.

(*) Il est important d'avoir des métaux de la plus grande pureté, afin que les résultats obtenus lors de la détermination de la dilatation et de la chaleur spécifique de ces alliages ne puissent être rapportés à une cause extérieure quelconque. J'ai pu me procurer de l'étain et du cadmium dans lesquels j'ai été impuissant

Voici la composition centésimale de chacun d'eux :

Alliage de Rose.	<table border="0"> <tr> <td style="padding-right: 20px;">Bi</td><td>.</td><td>48,902</td></tr> <tr> <td style="padding-right: 20px;">Sn</td><td>.</td><td>23,553</td></tr> <tr> <td style="padding-right: 20px;">Pb</td><td>.</td><td><u>27,546</u></td></tr> </table>	Bi	48,902	Sn	23,553	Pb	<u>27,546</u>	<u>100,000</u>
Bi	48,902									
Sn	23,553									
Pb	<u>27,546</u>									

chiffres qui conduisent à la formule $\text{Bi}^7\text{Sn}^6\text{Pb}^4$.

Alliage de Darctel . . .	{	Bi	49,247
		Sn	24,240
		Pb	27,553
			<hr/>
			100,000

d'où la formule $\text{Bi}^{15}\text{Sn}^{10}\text{Pb}8$.

Alliage de Wood	{	Bi	55,74
		Sn	43,73
		Pb	13,73
		Cd	16,80
			<hr/>
			400,00

On en déduit $\text{Bi}^4\text{PbCd}^2\text{Sn}^2$.

Alliage de Lipowitz.	{	Bi	49,98
		Sn	12,76
		Pb	26,88
		Cd	10,38
			<hr/>
			100,00

ce qui donne $\text{Bi}^{11}\text{Pb}^6\text{Sn}^5\text{Cd}^4$.

à découvrir la moindre trace de matière étrangère, si ce n'est toutefois dans le cadmium qui renfermait du fer, mais en quantité tellement faible que je n'ai pas cru devoir soumettre le métal à un traitement spécial, n'étant pas certain de pouvoir éliminer des quantités si minimes d'un métal étranger.

Il n'en a pas été de même pour le plomb et le bismuth. Je me suis procuré du plomb pur par la méthode qu'a indiquée M. Stas dans ses admirables recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques. Je me suis procuré ainsi au delà de 500 grammes de plomb pur.

La purification du bismuth m'a présenté d'assez grandes difficultés, n'ayant pu trouver nulle part une méthode donnant des résultats certains; je me suis arrêté au procédé suivant, pour obtenir le métal employé dans mes expériences : 1,500 grammes de nitrate de bismuth pur du commerce ont été soumis à quelques cristallisations; le sel ainsi obtenu fut dissous de nouveau dans de l'eau acidulée

Les métaux purs ont été fondus dans un tube en verre où passait un courant d'hydrogène pour prévenir toute oxydation pendant la fusion, et les alliages ont été coulés dans une lingotière en acier.

Le poids spécifique de ces alliages réduit au vide et à la température de 4° a été trouvé comme suit :

Alliage de Rose	9,5125
— Darcet	9,6401
— Lipowitz	9,7244
— Wood	9,4106

Nous allons maintenant décrire à grands traits la détermination de la dilatation de ces alliages.

On pèse la quantité d'alliage que l'on veut employer. Cela fait, on remplit l'appareil d'huile jusqu'à la division 200 du tube V et on le pèse; on l'ouvre ensuite avec précaution, pour ne pas occasionner un épanchement du liquide, et l'on y introduit la portion pesée d'alliage qui expulsera une quantité d'huile correspondant à son volume; on ferme de nouveau l'appareil, on l'essuie convenablement, on le lave extérieurement à l'éther pour enlever toute huile adhérente et on le pèse de nouveau. Si a est le poids de l'appareil vide, b le poids de l'appareil plein d'huile, c le poids de l'alliage et d le poids de l'appareil renfermant l'alliage et l'huile, $b + c - d$ sera le poids de l'huile expulsée par l'introduction du métal; or nous savons que $b - a$

par de l'acide nitrique et cette solution fut versée par petites portions dans un volume énorme d'eau pure. L'eau était agitée avant et après l'addition du nitrate de bismuth; elle a été ensuite abandonnée pour permettre le dépôt du sel basique formé. Ce sel a été lave quelques fois encore par décantation, puis jeté sur des filtres, lavé à l'eau pure et enfin séché dans une étuve. Le nitrate basique ainsi obtenu, formant une poudre cristalline d'un blanc éblouissant, a été chauffé au rouge sombre dans des creusets en porcelaine pendant six heures, afin de décomposer le nitrate et d'obtenir l'oxyde de bismuth pur.

Cet oxyde a été ensuite introduit dans des tubes en verre de Bohème qu'on chauffait sur un fourneau, et réduit par un courant d'hydrogène qui avait au préalable circulé sur des tournures de cuivre chauffées, afin de le dépouiller de l'arsenic qu'il aurait pu renfermer. La réduction de l'oxyde de bismuth marche avec grande facilité; on obtient un métal possédant au plus haut degré la tendance à cristalliser. Le bismuth ainsi obtenu aurait pu contenir de l'antimoine; je n'ai pourtant pu en déceler la présence. Le métal a été fondu encore une fois et coulé en lingots; ceux-ci pesaient 450 grammes; 200 grammes environ se sont donc perdus pendant le traitement.

d'huile occupent 17619.6 + 200 unités de volume, donc le volume x du métal sera donné par

$$x = \frac{17819.6(b + c - d)}{b - a}$$

à la température à laquelle les pesées auront été faites.

L'appareil étant encore plein d'huile jusqu'à la division 200, on le porte dans la glace fondante, en ayant soin de ne l'enfoncer que peu à peu ; l'huile descend dans la colonne V, puis par l'entonnoir E on en laisse rentrer la quantité nécessaire pour que, la température étant à 0°, l'huile se trouve également au 0° de l'échelle V. On a eu soin de noter exactement le volume d'huile exprimé en divisions du tube V qu'on a dû faire entrer pour arriver à ce résultat. Cette opération ne présente pas autant de difficultés qu'on pourrait le croire, parce qu'il est toujours possible de faire en sorte que l'huile descende en V avec une lenteur telle que l'on puisse parfaitement mesurer la quantité d'huile qu'on doit faire entrer. On connaîtra ainsi le volume V_m de métal et le volume V_h de l'huile à 0°.

Cela étant, on porte l'appareil dans le bain d'huile B dont on a soin d'amener la température à 5° environ ; au bout d'une heure environ, l'équilibre est établi entre les températures extérieure et intérieure de l'appareil, l'huile est montée maintenant jusqu'à la division 198, par exemple. On ouvre le robinet et on laisse écouler ces 198 divisions qu'on note, puis on augmente la température du bain d'huile de nouveau de 5° environ ; l'huile atteint maintenant la division 196, par exemple. On laisse de nouveau écouler ces 196 divisions et l'on porte la température du bain d'huile à 5° de plus, et ainsi de suite. On obtient par là trois séries de chiffres qu'on peut porter dans trois colonnes : la première exprimera les températures ; la deuxième, le volume de l'huile à ces températures, et la troisième, la quantité d'huile écoulée. On corrige alors tous les chiffres de la deuxième colonne au moyen de ceux de la troisième comme suit : reprenant l'exemple de plus haut, nous avons vu qu'à 5° il s'est écoulé 198 divisions d'huile ; elles n'ont pas participé à la dilatation de l'huile entre 5° et 10° ; il s'agit de trouver l'erreur produite de ce chef. A 10°, le volume de l'huile et de l'alliage se compose des 17619.6 qu'il avait à 0°, plus des 198 obtenus de 0° à 5°, plus enfin

de la quantité dont les 198 se seraient dilatés par l'effet de ces 5 degrés; cette quantité se calcule d'après la formule de dilatation de l'huile; on trouve dans ce cas 0.78; donc à 10° le volume de l'huile et de l'alliage est

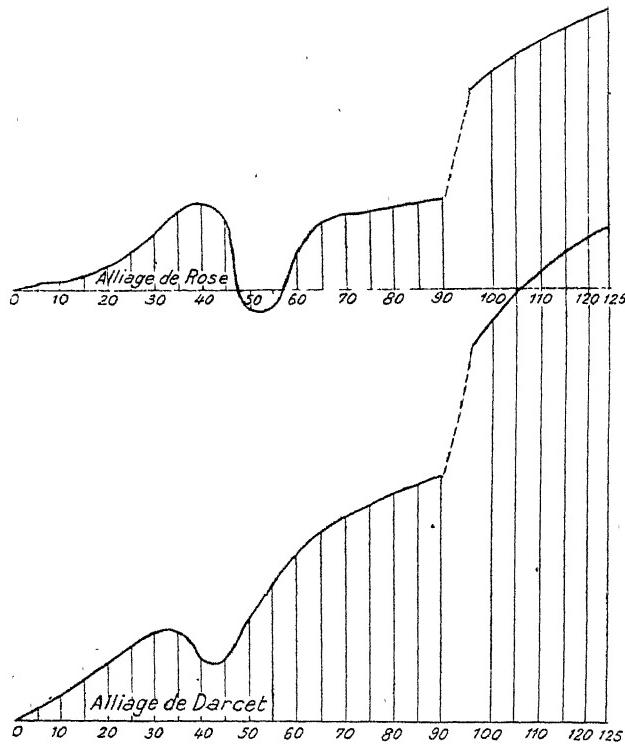
$$\begin{array}{r} 17619,6 \\ 198,0 \\ 196,0 \\ 0,78 \\ \hline 18014,38 \end{array}$$

Si l'on calcule maintenant quel serait le volume de l'huile à 10° d'après la formule précitée et si l'on soustrait le chiffre ainsi obtenu de 18014.38, on obtient le volume de l'alliage à 10°, et ainsi de suite. Nous avons fait un grand nombre de séries de déterminations pour les différents alliages et nous avons pu remarquer ce fait curieux que ce n'est que lorsque l'alliage a été fondu plusieurs fois et qu'il a pu se solidifier lentement au sein même de l'huile, c'est-à-dire sans subir l'action d'une force extérieure, qu'il donne des résultats concordant entre eux. Si l'on emploie le métal au sortir de la lingotière, sa dilatation est très capricieuse. Cette anomalie trouverait peut-être une explication par cette considération que chacun de ces alliages, possédant un maximum de densité, exerce, en se refroidissant au delà de ce maximum, une pression considérable sur les parois de la lingotière qui, suffisamment résistantes, écrouissent en quelque sorte le métal, obligent ses particules à s'orienter différemment. Lorsque cet écrouissage a disparu par suite d'un recuit, le métal montre une dilatation d'une remarquable régularité.

Les résultats obtenus pour les quatre alliages précités sont figurés par les courbes n°s 1, 2, 3 et 4 (voir pp. 342-345). Les abscisses de ces courbes sont proportionnelles aux températures et les ordonnées aux volumes; le volume à 0° du métal a été pris pour unité et posé 0° dans les figures. Chacun de ces diagrammes est la moyenne de trois séries d'observations. Ces diagrammes n'ont d'autre but que de donner une idée de la variation de volume de ces alliages. Un dessin, quelque soin que l'on mette à son exécution, étant toujours entaché d'erreurs, nous avons reproduit la valeur des ordonnées aux différentes températures dans les tableaux suivants (pp. 544-545), qui sont aussi ceux que nous discuterons.

Un mot maintenant sur le degré de confiance à accorder à ces chiffres.

Il est évident que l'on n'est pas maître de produire dans le bain d'huile B une augmentation *constante et rigoureuse* de 5 degrés de température et de la maintenir pendant tout le temps qu'il faut à l'alliage et à l'huile de l'appareil pour participer à cette augmentation



Diagrammes 1 et 2.

de température; il y a tantôt plus de 5°, tantôt moins; les lectures que l'on fait se rapportent donc à des températures très diverses, mais les résultats consignés dans les tables ont été rapportés à des écarts constants de 5° comme suit : trois séries d'observations avaient été faites pour chaque métal; elles donnaient le volume en divisions du tube V des alliages pour différentes températures. Ces résultats ont été traduits graphiquement par un diagramme à une échelle telle

que l'unité de volume se trouvait représentée par un millimètre; on pouvait donc encore répondre avec une exactitude relative des premières fractions de ces volumes. Il est bien entendu que les ordonnées de ces diagrammes ne représentaient que la différence entre le volume des alliages aux différentes températures et à 0 pour en restreindre les dimensions, qui sans cela auraient dépassé 6 mètres,

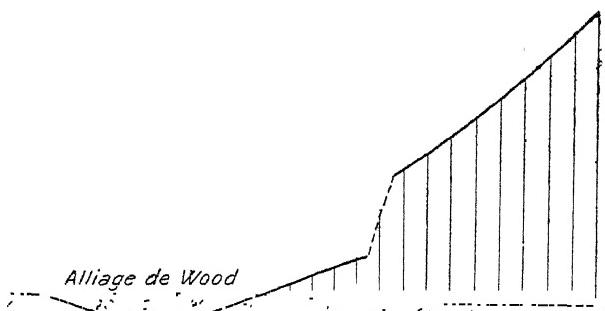
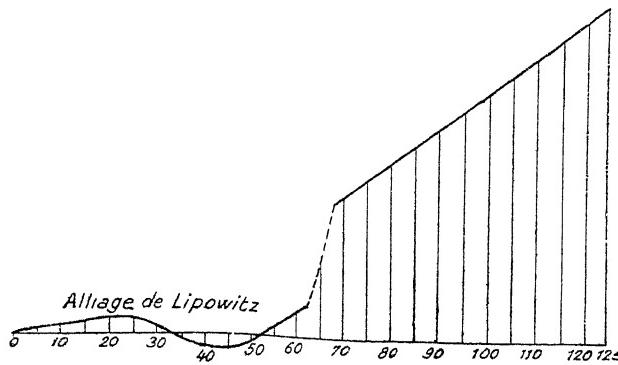


Diagramme 4.

les volumes des métaux ayant été en moyenne de 6,000 divisions. Les différents points ainsi obtenus formaient à peu près une ligne continue; les uns étaient trop haut, les autres trop bas : les erreurs d'observation inévitables en étaient la cause. En se laissant guider par le « sentiment des courbes », on a tracé une ligne moyenne reliant ces différents points; les erreurs d'observation étaient ainsi corrigées en partie.

MÉTAL DE ROSE.		MÉTAL DE DAR CET.	
Temperatures.	Volumes.	Températures.	Volumes.
0	1,00000	0	1,00000
5	1,00122	5	1,00230
10	1,00226	10	1,00352
15	1,00323	15	1,00536
20	1,00413	20	1,00984
25	1,00554	25	1,01284
30	1,00730	30	1,01531
35	1,01106	35	1,01825
40	1,01343	40	1,01720
45	1,01203	45	1,01320
50	0,99167	50	1,01261
55	0,99368	55	1,02230
60	0,99815	60	1,03160
65	1,00632	65	1,03723
70	1,01024	70	1,04380
75	1,01082	75	1,04662
80	1,01140	80	1,04989
85	1,01200	85	1,05215
90	1,01265	90	1,05395
95	Fusion.	95	Fusion.
100	1,04300	100	1,09544
105	1,04920	105	1,09943
110	1,05237	110	1,10327
115	1,05553	115	1,11062
120	1,05849	120	1,11465
125	1,06401	125	1,11862

MÉTAL DE LIPOWITZ		MÉTAL DE WOOD.	
Temperatures.	Volumes.	Temperatures.	Volumes.
0	1,00000	0	1,00000
5	1,00152	5	1,00000
10	1,00223	10	0,99950
15	1,00285	15	0,99778
20	1,00367	20	0,99695
25	1,00385	25	0,99585
30	1,00092	30	0,99660
35	0,99838	35	0,99757
40	0,99790	40	0,99889
45	0,99905	45	1,00043
50	1,00133	50	1,00187
55	1,00314	55	1,00345
60	1,00536	60	1,00487
65	1,00793	65	1,00643
70	Fusion 1,03133	70	1,00832
75	1,03620	75	1,01033
80	1,04057	80	1,01165
85	1,04560	85	Fusion. 1,03150
90	1,05045	90	1,03562
95	1,05500	95	1,03971
100	1,06024	100	1,04382
105	1,06466	105	1,04817
110	1,06852	110	1,05256
115	1,07433	115	1,05688
120	1,07968	120	1,06124

Les ordonnées de la courbe se rapportant à des écarts de température de 5° ont été mesurées, ajoutées au chiffre exprimant le volume de l'alliage à 0 et divisées par ce chiffre même; elles ont fourni les chiffres qui se trouvent relatés dans les tableaux et d'après lesquels les diagrammes précédents ont été tracés. Il est facile de voir que la valeur de la 4^{me} décimale de ces nombres est encore certaine; la dernière est douteuse.

En augmentant la quantité de métal soumise à l'expérience, en prenant, par exemple, 12,000 divisions au lieu de 6,000, on aurait augmenté encore l'exactitude des déterminations, mais cela n'était pas possible parce qu'alors la boule de l'appareil aurait été remplie au delà de la moitié, et le métal, après avoir été fondu, aurait brisé inévitablement l'appareil, puisque, en se refroidissant, il devait se dilater entre certaines limites de température; si, au contraire, le métal occupe moins de la moitié de l'appareil, il peut encore se dilater sans occasionner de rupture, puisqu'il n'est pas gêné dans son mouvement vers le haut par un recouvrement du verre.

On voit par l'inspection des tableaux et des diagrammes que chacun de ces alliages possède un maximum de densité. Il est probable qu'il en est de même de tous les alliages de même nature. En ce qui concerne l'alliage de Rose, les recherches d'Erman trouvent ici une confirmation; nous devons dire cependant que les résultats d'Erman et les nôtres ne sont pas superposables dans les détails: ainsi Erman a trouvé que le maximum de densité de l'alliage avait lieu à la température de 68°7, tandis que nous le trouvons à 55°; il y a aussi une différence dans la valeur de la dilatation: les chiffres auxquels nous sommes arrivé sont tantôt plus grands, tantôt plus petits que ceux d'Erman. Cette divergence peut provenir de l'alliage qu'il a employé et qui n'était probablement pas pur, car il lui a trouvé comme point de fusion 95.7, tandis que nous trouvons 90.25.

L'alliage de Darcet offre de grandes analogies dans sa dilatation avec celui de Rose, avec cette différence que la portion de courbe représentant la dilatation après le maximum de densité se trouve sur le prolongement de la portion de courbe avant ce maximum, ce qui n'est pas le cas pour l'alliage de Rose.

Les métaux de Wood et de Lipowitz ont leur maximum de densité à une température relativement basse (25° et 58°5); leur coefficient de dilatation à l'état liquide est beaucoup plus considérable que celui

des alliages de Darcet et de Rose. En revanche, l'augmentation de volume pendant la fusion est beaucoup plus faible.

Pendant que ces déterminations nous occupaient, nous avons essayé de suivre la variation de volume de ces alliages *pendant la fusion*. On n'arrive à aucun résultat satisfaisant : les chiffres obtenus concordaient mal, on n'en pouvait tirer aucun enseignement ; c'est pourquoi nous avons pointillé les parties des diagrammes se rapportant aux températures de fusion, pour ne rien spécifier sous ce rapport.

Tels sont, sommairement, les résultats auxquels nous sommes arrivé quant à la dilatation de ces alliages ; nous allons maintenant passer à la détermination de leur chaleur spécifique.

Chaleur spécifique des alliages.

Le but que nous avions en vue était de déterminer la chaleur spécifique de ces alliages pour des écarts de température relativement faibles, afin de vérifier si les anomalies que ces alliages montraient dans leur dilatation trouvaient leurs analogues dans la variation de la chaleur spécifique.

Seule, la méthode de mesure de la chaleur spécifique par la durée du refroidissement pouvait être employée à cet effet; les autres méthodes, y compris la méthode perfectionnée de MM. Wullner et Bettendorf, ne peuvent donner que la chaleur spécifique moyenne entre des limites de température assez éloignées et ne renseignent pas sur la manière dont elle varie entre ces limites.

Telle qu'elle a été appliquée par Dulong et Petit, la méthode du refroidissement ne donne pas des résultats très satisfaisants pour les corps solides; c'est ce qu'a fait voir M. Regnault. Le milieu de la substance soumise au refroidissement est toujours plus chaud que les parois du vase qui la renferme, ce sont elles qui rayonnent, c'est leur température qu'on devrait mesurer à des intervalles de temps égaux pour arriver à de bons résultats et non la température régnant au milieu. Cette méthode a donné pour toutes les substances expérimentées une chaleur spécifique trop grande. Avant de l'appliquer à la détermination de la chaleur spécifique des alliages, elle devait donc subir quelques modifications ayant pour but d'éli-

miner ces inconvénients; nous croyons y être parvenu de la manière suivante :

Au lieu de déterminer la température de la substance soumise au refroidissement en son milieu au moyen d'un thermomètre ordinaire, nous avons déterminé la température de la surface même du vase qui renferme le corps *au moyen de la pile thermoélectrique.*

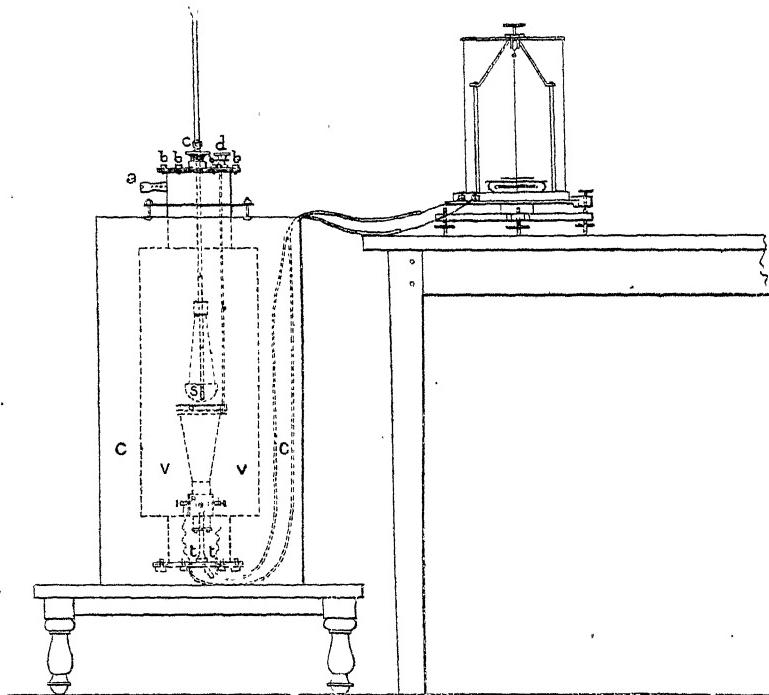


FIG. 2.

Appliquant à cette mesure l'appareil thermométrique le plus sensible dont on puisse disposer, il devenait probable que les résultats gagnaient en exactitude; on verra par les chiffres que nous communiquerons plus loin s'il en a été réellement ainsi.

Pour rendre possible la mesure des températures entre des limites assez grandes au moyen de la pile thermoélectrique, il a fallu prendre des dispositions particulières dont nous allons essayer de donner une idée.

La figure 2 représente l'appareil dans son ensemble. Il se compose

de trois parties différentes : *a)* du porte-substance ; *b)* d'une pile thermoélectrique avec ses accessoires ; *c)* d'une enveloppe comprenant les deux parties précédentes. Nous allons examiner chacune de ces parties.

a) Le porte-substance consiste en un vase hémisphérique S en fer, aussi mince que possible pour diminuer son poids ; sa surface extérieure est noircie au noir de fumée et il reçoit dans son intérieur la substance dont on veut déterminer la chaleur spécifique. Un couvercle percé le ferme. Par l'ouverture de ce couvercle passe un dé en fer très léger, tournant son ouverture vers l'extérieur du vase, et dans lequel on verse du mercure ; c'est dans ce mercure que plonge la boule d'un thermomètre ordinaire désigné par T dans la figure. Par ce moyen, on opère un contact continu entre le mercure du thermomètre et l'alliage qui se trouvera dans le vase S. Le dé en fer est nécessaire pour empêcher la rupture de la boule du thermomètre lorsque l'alliage fondu en S se solidifie ; par cette disposition, il presse en se refroidissant sur le dé en fer qui peut céder suffisamment avant de transmettre la pression au verre du thermomètre. Le vase S est attaché par trois fils de soie au thermomètre T. Celui-ci est d'une construction particulière : destiné à être plongé en partie dans un grand vase V dont il sera question plus tard, il a 0^m90 de long et le zéro se trouve en son milieu, soit donc à 0^m45 de la boule ; la partie comprise entre la boule et le zéro de l'échelle est un tube en verre parfaitement cylindrique qui passe à travers une boîte à bourrage c, de manière à permettre l'élévation et l'abaissement du thermomètre sans compromettre la fermeture du vase V. Ce thermomètre ne servira en réalité qu'à former la graduation de la pile thermoélectrique, comme on le verra plus tard.

b) En dessous du vase S et en P se trouve la pile thermoélectrique ; elle est fixée au couvercle inférieur du vase V. Entre le vase S et la pile se trouve un double obturateur O, composé de deux plaques de laiton polies et superposées, que l'on peut manœuvrer de l'extérieur par l'intermédiaire de la tige d qui traverse aussi une boîte à bourrage. Le but de cet obturateur est connu. Il est du reste inutile d'entrer dans des détails sur cette partie de l'instrument, qui n'est que l'appareil de Melloni.

c) La pile thermoélectrique et le vase S sont renfermés dans un vase cylindrique V assez épais pour pouvoir supporter la pression

atmosphérique; le couvercle inférieur de ce vase, avons-nous vu, porte la pile P; il est de plus traversé par deux tubes t_1 , t_2 par lesquels passent les deux électrodes de la pile; celles-ci y sont fixées par de la cire à cacheter; à l'extérieur, elles passent par deux tubes en caoutchouc chaussés sur les tubes t_1 et t_2 de manière à isoler les électrodes jusqu'à leur entrée dans le galvanomètre. Le vase V est noirci à l'intérieur; vers le haut se trouve un ajutage a que l'on peut mettre en communication avec une machine pneumatique. Tout cet appareil plonge dans un réservoir cc que l'on peut remplir de glace pour maintenir constante la température du vase V.

Telles sont, en quelques mots, les parties constituantes de cet appareil; nous allons passer maintenant aux déterminations préliminaires qu'il a fallu faire pour le rendre propre à la mesure des chaleurs spécifiques.

Il fallait en premier lieu graduer le galvanomètre de façon que ses indications pussent servir à déterminer les températures du vase S et surtout vérifier par des expériences souvent répétées si, *cæteris paribus*, une même déviation de l'aiguille du galvanomètre correspondait toujours à une même différence de température entre le vase S et les parois du vase V.

Pour cela, nous avons rempli le vase S de mercure chauffé à 50° environ; nous pouvions admettre avec raison que la température de la surface du vase S était la même que celle du centre, et cela à cause de la conductibilité du mercure pour la chaleur aussi bien qu'à cause de sa liquidité qui devait tendre, par des courants intestins, à amener l'uniformité de température dans toute la masse.

N'ayant pu nous procurer de la glace, nous avons rempli le réservoir cc d'eau à la température ambiante, soit à 24°. Cette eau devait maintenir la température du vase V aussi constante que l'aurait fait la glace, car son volume étant de 64 litres, la chaleur de 250 grammes de mercure, n'ayant sur l'eau qu'un excès de température de 26°, ne pouvait avoir aucun effet appréciable.

L'appareil étant ainsi installé, nous avons dégagé l'aiguille du galvanomètre, puis, lisant la température accusée par le thermomètre T, nous avons ouvert au même moment l'obturateur O. L'aiguille du galvanomètre s'est mise en mouvement et s'est arrêtée à un certain point, dont la lecture a été faite, pour revenir sur elle-même; lorsque ce mouvement de retour a été bien accusé, nous avons fermé l'obtu-

rateur et attendu que l'aiguille fut de nouveau revenue au zéro. Faisant une seconde lecture sur le thermomètre T et ouvrant l'obturateur O, nous obtenions de nouvelles données, et ainsi de suite. On sera renseigné par le tableau suivant sur le degré de concordance qu'il y a eu entre ces différentes observations :

Indications du thermomètre T.		INDICATIONS DU GALVANOMÈTRE (*).					Moyenne.
	Excès de température sur l'enceinte.	I.	II.	III.	IV.	V.	
38,0	14,0	41,00	41,25	41,25	41,00	41,50	41,20
34,75	10,75	36,50	36,50	36,00	36,00 fort	36,00	36,41
32,40	8,40	34,50	34,50 fort	34,50	34,00	32,00	34,50
30,60	6,6	27,00	27,00	27,00 faible	27,00	27,00	27,00
29,20	5,2	24,00	24,00	23,75	24,00	24,00	23,95
28,00	4,0	24,00	24,00	24,00	20,00	24,00	20,80
27,10	3,10	19,00	18,75	»	19,00	19,00	19,94
26,4	2,4	16,50	16,50	16,50	16,75	17,00	16,65
26,10	2,6	14,00	14,00	14,50	14,50	14,00	14,20
26,6	1,6	13,00	13,00	13,50	13,00	13,50	13,20

Ce tableau montre que pour un excès de 14 degrés du corps sur la température de l'enceinte, l'aiguille du galvanomètre parcourt un arc de 41 degrés; ces 41 degrés représentent une longueur triple environ de celle occupée par les 14 degrés de l'échelle du thermomètre;

(*) Le limbe du galvanomètre était gradué en degrés seulement et ne donnait pas leurs subdivisions; les fractions de degré qui se trouvent dans ce tableau ont été prises au juger, elles sont donc entachées d'une certaine erreur.

on voit donc que la sensibilité de l'instrument est triplée environ. On pourrait l'exalter encore en donnant une autre forme au vase S ou en le rapprochant de la pile, mais cela aurait d'autres inconvénients.

Ces résultats sont, comme on le voit, satisfaisants ; ils permettent de construire une table qui donnera pour chaque indication du galvanomètre la température correspondante. Comme une telle table n'est valable que pour un appareil donné et ne peut par conséquent avoir aucun intérêt général, nous ne communiquerons pas celle dont nous nous sommes servi.

On peut donc suivre avec exactitude la chute des températures de la surface du vase S au moyen de la pile thermoélectrique ; cependant l'expérience démontre que si la différence de température entre le vase S et la pile dépasse 25 à 30 degrés, les indications du galvanomètre ne sont plus comparables entre elles ; cela provient de deux causes : en premier lieu de la pile même, dont les intensités du courant ne sont plus proportionnelles aux différences de température au delà de certaines limites, et en second lieu de l'échauffement de l'obturateur O ; celui-ci rayonne alors de la chaleur vers la pile et l'aiguille du galvanomètre ne revient plus au zéro. On obvie à ces deux causes d'erreurs en relevant le vase S à une certaine hauteur, de façon que l'excès de température du vase sur la pile étant, par exemple, 50 degrés, on n'obtienne qu'une déviation de 40 degrés environ de l'aiguille du galvanomètre : il est évident que dans ce cas l'obturateur ne s'échauffera plus, du moins d'une façon appréciable au galvanomètre. Ce déplacement du vase S exige la construction d'une nouvelle table donnant les relations entre les températures et les indications du galvanomètre dans ces conditions. Pour pouvoir placer le vase S toujours à la même distance de la pile, la tige du thermomètre T porte des repères que l'on amène devant des réticules placés sur le couvercle supérieur du calorimètre.

Le temps que met un corps placé en S à refroidir d'un certain nombre de degrés étant une fonction de sa chaleur spécifique, ainsi que de celle du vase S, de son couvercle et du thermomètre T, il faut encore déterminer la valeur en eau de ces parties de l'appareil avant de passer à la détermination de la chaleur spécifique d'une substance quelconque. Si nous désignons par μ cette valeur en eau, par P le poids d'une substance, par C sa chaleur spécifique, par P' et C' le poids et la chaleur spécifique d'une autre substance, et par t et t' la durée

du refroidissement de ces corps pour un même nombre de degrés de température, nous aurons la relation

$$\frac{PC + \mu}{P'C' + \mu} = \frac{t}{t'}$$

qui nous permettra de calculer μ . Il faut donc déterminer t et t' pour deux substances dont la chaleur spécifique est connue. Les deux substances employées à cet effet étaient l'eau et la glycérine. L'emploi de la première se comprend; le choix de la seconde est motivé parce que nous nous trouvions en possession d'un échantillon pur, pour lequel la chaleur spécifique avait été déterminée au préalable. Voici le résultat obtenu :

De 19 à 28,5	$\mu = 1,4053$
19 à 29,25	$\mu = 1,4081$
19 à 32,5	$\mu = 1,4184$
19 à 38,0	$\mu = 1,4053$
19 à 40,8	$\mu = 1,3940$
19 à 45,0	$\mu = 1,4063$
19 à 45,0	$\mu = 1,4100$
EN MOYENNE . . .	
	<u>1,4082</u>

Nous n'avons pas poussé les observations au delà de 45° parce que la tension de la vapeur d'eau à des températures supérieures est déjà trop considérable; le froid produit par l'évaporation de l'eau aurait conduit à des chiffres erronés. On voit qu'entre ces limites de 28,5 et 45° on ne peut observer de variation dans la valeur de x ; on est donc autorisé à se servir de la valeur moyenne dans les déterminations qui auront lieu entre les mêmes écarts de température et même des écarts un peu plus grands. Il est inutile de faire remarquer que ces déterminations ont été faites sous la pression atmosphérique ordinaire sans vider l'appareil d'air, l'emploi de l'eau y obligeait. Les résultats n'en ont pas souffert, comme cela devait être d'ailleurs, car la présence de l'air dans l'appareil, n'ayant pour effet que d'accélérer le refroidissement, devait évidemment agir de même pour l'eau et pour la glycérine, toutes deux étant prises à une même température.

En possession de ces données, on peut se servir maintenant de cet appareil pour déterminer la chaleur spécifique des corps. Il était

intéressant de l'appliquer d'abord à des corps dont la chaleur spécifique était suffisamment connue pour être fixé sur la valeur de la méthode. Le graphite et le mercure ont été employés dans ce but; expérimentant parallèlement un corps solide et un corps liquide, on pouvait obtenir des données certaines sur les défauts et les qualités de la méthode; le graphite permettait de voir quelle est l'erreur qu'on peut commettre en ne poursuivant que le refroidissement du centre de la masse ou bien en ne tenant compte que du refroidissement de la surface; pour le mercure, les différences émanant de ce chef devaient s'effacer.

Chaleur spécifique du graphite.

Le graphite employé provenait d'un échantillon de Ceylan. Il a été réduit en poudre fine et bouilli dans de l'eau régale pendant trois heures en vue de dissoudre la plus grande partie des matières étrangères qu'il pouvait contenir, puis lavé soigneusement et desséché en le portant quelque temps à une température voisine du rouge. Il laissait encore des cendres à la combustion.

Le vase S du calorimètre a été ensuite rempli aussi complètement que possible au moyen de cette poudre; il en a reçu 21^{sr}4692. Le tout a été chauffé dans un courant d'air chaud pendant longtemps, de façon à pouvoir être certain que toutes les parties de la masse aient participé dans la même mesure à l'augmentation de température. Le vase a été pendu ensuite au thermomètre T de façon que la boule de celui-ci plonge dans le dé du couvercle, comme nous l'avons vu plus haut, et le tout a été porté dans le calorimètre. La température du graphite était alors de 50° environ, celle des parois du calorimètre de 25°. Dans les six premières séries d'observations, nous n'avons eu en vue que de déterminer les différences existant entre la chute des températures au centre et à la surface du vase S. A cet égard, on doit admettre que pendant la période d'échauffement le vase S, recevant la chaleur du dehors, possède une température plus élevée à sa surface; ensuite, pendant la période de refroidissement, l'inverse se produira et, par conséquent, à un certain moment il doit y avoir égalité entre les températures du centre et de la surface. Nous n'avons pu parvenir, dans aucune des séries d'observations que nous avons faites, à saisir exactement ce point; il existait une différence *variable* entre la température accusée par le thermomètre T et le galvanomètre au com-

mencement de chaque série; cela provenait sans doute de ce que ce point d'égale température était chaque fois plus ou moins éloigné du moment où commençaient les observations. Cependant la différence constatée au commencement de chaque série se maintenait en augmentant ensuite régulièrement pour des différences égales de température, si bien qu'en soustrayant cette différence initiale des autres chiffres, ceux-ci pouvaient être comparés entre eux. Le tableau suivant, qui résume les six séries d'observations, rendra la chose plus claire.

Températures déduites des indications du galvanomètre	Températures lues sur le thermomètre T.	Differences.	Temperatures en soustrayant la différence initiale.
39,40	39,00	0,40	0,00
37,94	37,52	0,42	0,02
36,72	36,25	0,47	0,07
35,51	35,00	0,51	0,11
34,77	34,12	0,65	0,25
33,86	33,25	0,61	0,21
33,17	32,50	0,67	0,27
32,50	31,80	0,70	0,30
32,00	31,25	0,75	0,35
31,22	30,50	0,72	0,32
30,82	30,00	0,82	0,42

On voit que la différence entre la température intérieure et la température extérieure peut atteindre 0.42 après un refroidissement de 9°; à 59° la différence était 0.40; le point d'égale température devrait donc se trouver aux environs de 50°, c'est-à-dire très peu de temps après que l'échauffement de la masse a cessé.

Les autres séries d'observations, également au nombre de six, ont eu pour but de déterminer la *durée* du refroidissement; les lectures ont été faites sur le galvanomètre de deux en deux minutes et sur le

thermomètre T de minute en minute. L'intervalle de temps entre deux lectures sur le galvanomètre devait être plus long pour permettre à l'aiguille de revenir au zéro après chaque déviation.

Les temps ont été mesurés au moyen d'une montre à secondes indépendantes; 6 ou 7 secondes avant le moment de faire une lecture, on prenait le bouton de l'obturateur O en main et l'on portait les yeux sur l'échelle du thermomètre T, de manière à pouvoir ouvrir instantanément au commencement de la nouvelle minute l'obturateur O pendant que la lecture du thermomètre T se faisait; l'aiguille du galvanomètre se mettait en marche assez lentement pour permettre d'inscrire la température lue sur le thermomètre avant de faire la lecture sur le limbe du galvanomètre; cette dernière faite, on ferme l'obturateur. Le tableau suivant est la moyenne des six séries d'observations :

TEMPS. Minutes.	Températures lues sur le thermomètre	Températures déduites du galvanomètre.
0	45,22	45,00
1	42,65	"
2	40,55	40,25
3	38,75	"
4	37,00	36,50
5	35,50	"
6	34,40	33,90
7	33,25	"
8	32,30	31,70
9	31,40	"
10	30,60	30,00
11	29,70	"
12	28,90	28,60
13	28,73	"
14	28,25	27,60

Ces chiffres permettent de calculer la chaleur spécifique du graphite d'après la formule

$$\frac{PC + \mu}{P'C' + \mu} = \frac{t}{t'}$$

déjà rappelée plus haut.

En calculant C d'après les données du galvanomètre, on obtient entre 27°60 et 45°00, la température extérieure étant 25° :

$$C = 0,20212$$

et d'après les données du thermomètre :

$$C = 0,20471.$$

On voit qu'on obtient un chiffre trop grand. Je rappellerai que Regnault a trouvé pour la valeur de la chaleur spécifique du graphite le chiffre 0.202; on voit que celui que j'ai obtenu est un peu plus grand, mais qu'en somme il concorde avec celui obtenu par Regnault.

Chaleur spécifique du mercure.

202,958 grammes de mercure pur ont été introduits dans la capsule S et chauffés pour chaque série d'observations jusqu'à 120°. La température extérieure était 24.0. La moyenne de quatre séries est donnée par le tableau suivant :

TEMPS.	Températures lues sur le thermomètre.	Températures déduites du galvanomètre.
Minutes.		
0	112,50	Les lectures n'ont été faites sur le galvanomètre qu'à partir de 50°; elles n'étaient même pas nécessaires à ces basses températures; je les ai faites pour m'assurer un contrôle de plus.
1	102,50	
2	94,50	
3	84,50	
4	76,90	

TEMPS	Températures lues sur le thermomètre	Températures déduites du galvanomètre.
Minutes 5	71,50	
6	67,00	
7	62,75	
8	59,00	
9	55,90	
10	53,00	
11	50,40	50,45
12	48,10	
13	46,00	46,00
14	44,10	
15	42,50	42,40
16	41,00	
17	39,50	39,50
18	38,40	
19	37,40	37,12
20	36,40	
21	35,20	35,20
22	34,30	
23	33,50	33,55
24	32,90	
25	32,10	32,10
26	31,50	
27	31,00	30,90
28	30,50	
29	30,00	30,00
30	29,50	
31	29,10	29,10
32	28,90	
33	28,50	28,80

On voit qu'ici encore la concordance entre les chiffres fournis par le galvanomètre et le thermomètre est satisfaisante. En calculant la valeur spécifique du mercure au moyen de cette table entre 28°50 et 5°00, on obtient le chiffre

0.033312

entre 28°50 et 46°00.

Ce chiffre est plus grand que celui obtenu par Dulong et Petit (0.0333) : ainsi pour le mercure aussi bien que pour le carbone l'erreur se fait dans le même sens par cette méthode; quoi qu'il en soit, cette erreur est très faible.

Chaleur spécifique des alliages.

En exposant les déterminations précédentes, nous sommes entrés dans quelques détails pratiques sur la manière d'opérer; nous n'y viendrons pas ici et nous nous bornerons à transcrire les résultats auxquels nous sommes arrivé.

On peut remarquer ici la même anomalie que celle qui s'est rencontrée lors de la détermination de la dilatation de ces métaux ; on rappelle que le métal, après avoir été fondu dans une lingotière en acier, ne présentait pas de constance dans sa dilatation et qu'il ne acquérait qu'après avoir été refroidi très lentement ; il en a été de même pour la chaleur spécifique; la vitesse de refroidissement de chaque alliage ne devient constante qu'après un *recuit* soigneusement fait.

Les tableaux qui suivent représentent la moyenne de quatre séries d'observations.

Alliage de Rose.

Poids de l'alliage employé . 93gr00. — Température du calorimètre : 24°0.

Temps	Températures.	Temps.	Températures.
Minutes.		Minutes.	
0	448,50	2	98,90
5	113,00	2,5	93,10
1	107,50	3	92,50
1,5	103,00	3,5	90,25

Temps.	Températures.	Temps.	Températures.
Minutes.		Minutes.	
4	88,75	18,5	53,75
4,5	88,75	19	54,50
5	88,90	19,5	54,75
5,5	88,60	20	54,75
6	88,40	20,5	54,40
6,5	87,90	21	54,00
7	87,70	22	53,25
7,5	86,50	23	52,50
8	85,60	24	51,50
8,5	84,50	25	49,50
9	83,00	26	47,25
9,5	80,40	27	45,00
10	77,10	28	42,60
10,5	73,50	29	40,50
11	70,00	30	38,50
11,5	66,50	31	36,75
12	63,50	32	35,10
12,5	60,80	33	33,75
13	58,10	34	32,50
13,5	55,80	35	31,25
14	53,50	36	30,25
14,5	50,00	37	29,40
15	48,75	38	28,50
15,5	48,00	39	27,75
16	48,10	40	27,00
16,5	48,90	41	26,50
17	50,00	42	26,00
17,5	51,50	43	25,50
18	52,75		

Observation : Les températures élevées n'ont été lues que sur le thermomètre T ; tant que les alliages étaient liquides, il n'y avait pas lieu de faire des lectures au galvanomètre. Pour les températures basses, il y avait concordance entre les indications du galvanomètre et du thermomètre ; cela ne doit pas surprendre, vu la conductibilité des métaux pour la chaleur.

Alliage de Darcet.

Poids de l'alliage employé : 885,05. — Température du calorimètre : 20°.

Temps. Minutes.	Températures.	Temps. Minutes.	Températures.
0	123,00	12	60,20
0,5	117,00	12,5	57,50
1	110,60	13	55,00
1,5	105,00	13,5	52,50
2	100,00	14	50,75
2,5	96,00	14,5	49,00
3	92,00	15	47,50
3,5	90,50	15,5	46,50
4	90,75	16	46,50
4,5	90,60	16,5	48,00
5	90,50	17	50,00
5,5	90,00	17,5	52,00
6	89,50	18	53,50
6,5	89,00	18,5	54,00
7	88,50	19	54,20
7,5	88,00	19,5	53,80
8	87,30	20	53,20
8,5	86,00	20,5	52,50
9	82,00	21	51,50
9,5	78,00	21,5	50,50
10	73,60	22	49,00
10,5	70,00	23	47,50
11	66,50	24	45,00
11,5	63,25	25	42,80

Temps.	Températures	Temps.	Températures.
Minutes 26	40,75	Minutes 35	28,10
27	38,60	36	27,30
28	36,75	37	26,70
29	35,10	38	26,00
30	33,50	39	25,40
31	32,30	40	25,10
32	31,00	41	24,80
33	29,80	42	24,50
34	29,00		

Alliage de Lipowitz.

Poids de l'alliage employé : 72gr85. — Température du calorimètre : 23°00.

Temps	Températures	Temps.	Températures.
Minutes 0	441,0	Minutes. 5,5	63,25
0,5	403,25	6	63,25
1	96,75	6,5	63,50
1,5	91,00	7	63,50
2	85,90	7,5	63,50
2,5	81,00	8	63,50
3	77,00	8,5	63,50
3,5	74,40	9	63,50
4	70,00	9,5	63,60
4,5	67,60	10	63,75
5	65,25	10,5	64,00

Temps	Températures	Temps	Températures.
Minutes. 11	64,40	Minutes. 31	34,50
11,5	64,25	32	34,00
12	64,50	33	29,90
12,5	64,50	34	30,60
13	64,60	35	30,60
13,5	64,50	35,5	30,75
14	64,50	36	30,75
14,5	64,50	36,5	30,85
15	64,40	37	31,00
15,5	64,25	37,5	31,00
16	64,00	38	31,00
16,5	63,80	38,5	31,05
17	63,50	39	31,10
17,5	63,00	39,5	31,45
18	62,00	40	31,30
18,5	60,25	40,5	31,25
19	57,00	41	31,20
20	53,00	41,5	31,20
21	48,90	42	31,40
22	45,50	43	31,00
23	42,50	44	30,60
24	40,00	45	30,40
25	38,00	46	30,00
26	36,25	47	29,50
27	34,90	48	29,00
28	33,75	49	28,50
29	32,75	50	28,00
30	32,00	51	27,50

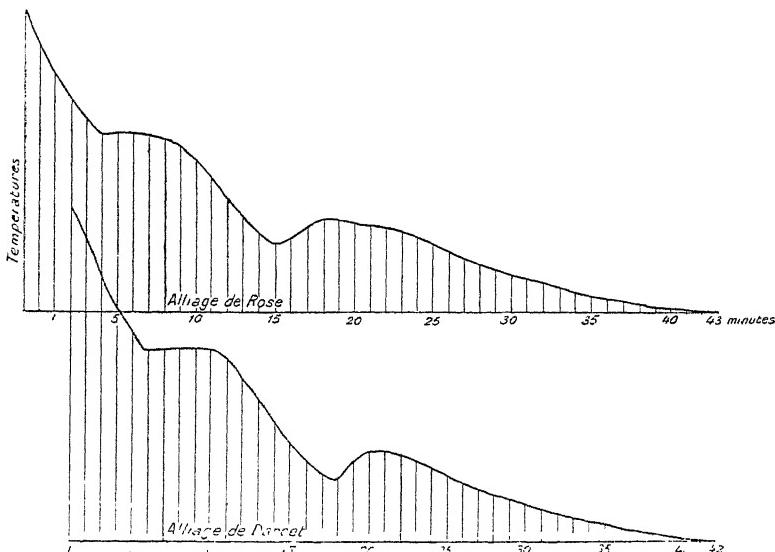
Alliage de Wood.

Poids de l'alliage employé : 94gr3. — Température du calorimètre : 23°50.

Temps.	Températures	Temps.	Températures
Minutes.		Minutes.	
0	149,50	12	73,00
0,5	143,50	13	72,00
1	107,40	14	71,00
1,5	101,25	15	69,75
2	95,50	16	68,50
2,5	91,50	17	67,80
3	88,00	18	67,50
3,5	85,00	19	67,50
4	82,25	20	66,90
4,5	80,00	21	65,00
5	78,50	22	64,20
5,5	78,00	23	63,00
6	77,50	24	61,00
6,5	77,40	25	57,00
7	77,00	26	52,90
7,5	76,70	27	49,25
8	76,40	28	46,00
8,5	76,00	29	43,50
9	75,70	30	41,25
9,5	75,30	31	39,25
10	75,00	32	37,50
10,5	74,50	33	36,00
11	74,00	34	34,75
11,5	73,50	35	33,60

Temps.	Températures	Temps.	Températures.
Minutes.		Minutes.	
36	32,75	46	28,60
37	32,00	47	28,50
38	31,75	48	28,40
39	30,70	49	28,25
40	30,25	50	28,00
41	29,90	51	28,00
42	29,50	52	28,00
43	29,25	53	27,90
44	29,00	54	27,75
45	28,90	55	27,60

Les diagrammes 5, 6, 7 et 8, construits au moyen de ces tables, traduisent les résultats d'une façon plus objective, plus intuitive.



Diagrammes 5 et 6.

Les alliages de Rose et de Darcet montrent des propriétés semblables. On voit que la température tombe rapidement jusqu'au point où commence la solidification; là, elle se maintient et remonte d'une fraction de degré, pour finir par tomber ensuite très rapidement. Au point où ces alliages présentent leur maximum de densité, leur température *remonte de 7 degrés* environ, puis tombe régulièrement.

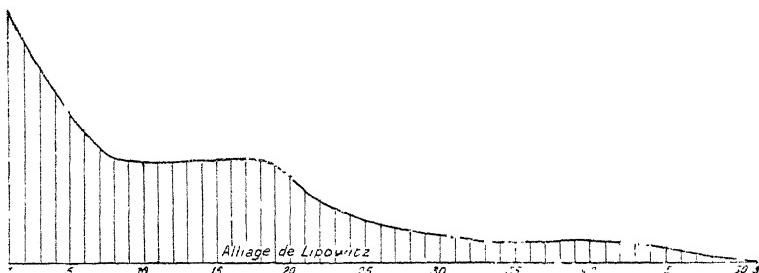


Diagramme 7.



Diagramme 8.

L'alliage de Lipowitz présente les mêmes particularités à un degré beaucoup moins prononcé. L'alliage de Wood diffère des deux précédents en ce que, pendant que le métal passe par son maximum de densité, la température reste constante, et que, pendant tout le temps que dure la solidification, la température, loin de monter, baisse graduellement. Ces résultats méritent d'être constatés; ils confirment, peut-on dire, ceux obtenus lors de l'étude de la dilatation: il se produit, en effet, des anomalies du même ordre pendant le refroidissement et pendant la dilatation de ces métaux; à chaque diminution de volume du métal correspond la mise en liberté d'une certaine

quantité de chaleur, du moins aux températures où les alliages sont solides. Si nous nous reportons à ce qui se passe pendant la solidification, nous sommes tenté de conclure également à une diminution temporaire de volume pendant cette période, vu que la température augmente, du moins chez les trois premiers de ces alliages.

On sait qu'il y a déjà assez longtemps que Rudberg (*), en étudiant les phénomènes qui accompagnent la solidification des alliages d'étain et de plomb, remarqua qu'un thermomètre plongé dans ces alliages fondus restait stationnaire à deux reprises différentes, la première correspondant au point de solidification proprement dit et la seconde à une température inférieure. Il admit que ces alliages se composaient en réalité de deux autres, fondant à des températures différentes, et expliqua par là le double arrêt dans la chute du thermomètre. Cette hypothèse fut vivement combattue par Erman, qui avait déjà remarqué à cette époque les anomalies que présentait l'eau pendant son refroidissement aux environs de 4°. Il émit de son côté l'opinion qu'à la température où le second stationnement du thermomètre se faisait remarquer, ces métaux passaient peut-être par un maximum de densité. Les expériences que je viens de décrire réalisent les prévisions d'Erman.

On peut maintenant déduire de ces tables qui donnent la vitesse du refroidissement des alliages, leur chaleur spécifique aux températures qui nous intéressent. On voit immédiatement qu'il est impossible de déterminer par ce moyen la chaleur spécifique à la température même du maximum de densité, car le thermomètre remontant à cet endroit, il ne peut plus s'agir d'un refroidissement; de plus, pour l'alliage de Wood, la chaleur spécifique ne peut être déterminée qu'en deux points : après le maximum de densité et pendant l'état de liquidité; on peut s'en convaincre par une simple inspection du diagramme.

Voici les résultats obtenus :

	Températures.	Chaleur spécifique.
Alliage de Rose .	{ 29,0	0,0474
	38,5	0,0562
	68,2	0,0545
	100,0	0,0881

(*) RUDBERG, Ueber eine allgemeine Eigenschaft der Metalllegirungen. (*Ann. de Poggendorff*, t. XVIII. p. 240.)

	Températures.	Chaleur spécifique.
Alliage de Darcet . .	29,0	0,0621
	41,5	0,0528
	56,5	0,0630
	101,3	0,0901
Alliage de Lipowitz . .	28,0	0,0634
	50,0	0,0534
	90,5	0,0625
Alliage de Wood . .	53,25	0,0575
	93,0	0,0618 (*)

Il est facile de s'assurer que la loi de Neumann ne se trouve confirmée par aucun de ces chiffres; ils sont tous trop grands; ceux qui se rapportent aux températures où les alliages sont liquides sont trop grands du double. Si l'on se demande pourquoi, on est conduit à faire la remarque suivante :

Admettons *a priori* la loi de Dulong et Petit; elle se traduit par

$$PA = \text{const.},$$

si P est le poids atomique et A la capacité calorifique d'une substance. Or, on ne mesure pas A expérimentalement, mais une grandeur C qui se compose de deux parties, l'une A et l'autre a qui est la chaleur employée à effectuer le travail intérieur; d'après l'expérience, on devrait donc avoir

$$P(A + a) = \text{const.};$$

et pour une seconde substance

$$P'(A' + a') = \text{const.};$$

d'où

$$\begin{aligned} P(A + a) &= P'(A' + a') \\ Pa - P'a' &= P'A' - PA; \end{aligned}$$

(*) Ces chiffres sont calculés au moyen du tableau donnant le temps du refroidissement du mercure, page 357.

or

$$P'A' - PA = 0$$

par convention ; donc

$$Pa = P'a'.$$

En d'autres termes, l'expérience ne démontrera la loi de Dulong et Petit que pour autant que l'on puisse placer les corps dans des conditions telles que la quantité de chaleur nécessaire pour effectuer le travail intérieur, et par conséquent celui-ci, soit *inversement proportionnelle au poids atomique*. Comme le travail intérieur varie avec la température, le volume, l'état d'agrégation d'un corps, il n'est pas surprenant qu'on ait à constater des irrégularités telles que celles qu'on vient de rencontrer. Nous verrons le parti qu'on peut tirer de cette remarque, que nous n'établissons ici que pour mémoire.

CONCLUSIONS.

Si nous considérons le diagramme n° 1, qui se rapporte à la dilatation de l'alliage de Rose, nous voyons qu'on peut scinder la courbe en cinq parties différentes : la première, comprise entre zéro et 50 degrés, indique dans le métal une dilatation régulière ; la seconde, entre 50° et 45°, montre que le métal subit dans ces limites de température une dilatation anormale, trop grande ; en troisième lieu, le métal passe par son maximum de densité, puis se dilate régulièrement, mais possède néanmoins un volume plus petit que celui qu'il aurait si la dilatation avait été normale ; enfin, dans la cinquième partie, le métal est liquide et son volume a beaucoup augmenté. Consignons les chiffres qui représentent ces différents volumes et mettons en regard ceux qui représentent la chaleur spécifique moyenne pour chacune de ces sections.

Températures.	Volumes.	Chaleur spécifique.
29,0	1,00682	0,0474
38,5	1,01295	0,0562
68,2	1,00700	0,0548
100,0	1,04500	0,0881

En divisant de même les diagrammes des dilatations des autres alliages, nous aurons des tableaux semblables. Ainsi l'alliage de Darcet fournit :

Températures.	Volumes.	Chaleur spécifique.
29,0	1,01485	0,0624
41,5	1,01600	0,0528
56,5	1,02493	0,0650
101,3	1,09980	0,0901

celui de Lipowitz :

28,0	1,00324	0,0634
50,0	1,00145	0,0544
90,5	1,03042	0,0625

et enfin l'alliage de Wood :

33,25	1,00265	0,0575
93,0	1,03735	0,0618

On voit par l'inspection de ces tableaux que les variations de la chaleur spécifique suivent les variations de volume indépendamment de la température; ainsi pour l'alliage de Rose, le volume à 58° est plus grand qu'à 29°; la chaleur spécifique est aussi plus grande à 58° qu'à 29°; à 68°, le volume est plus petit qu'à 58°, bien que la température ait augmenté; de son côté, la chaleur spécifique est plus faible.

Pour l'alliage de Darcet, le volume est plus faible à 41° qu'aux autres températures; aussi la chaleur spécifique est-elle plus faible. Le même parallèle s'établit pour les autres alliages. Enfin, quand ces alliages sont liquides, ils présentent un volume plus grand qu'à l'état solide; la chaleur spécifique a augmenté aussi. Ce n'est pas à dire que l'augmentation de volume puisse mesurer l'augmentation de la chaleur spécifique, mais seulement que les variations de la chaleur spécifique que présentent les corps sont les analogues des variations de leur volume.

En résumé, ces recherches montrent que *les variations de la chaleur spécifique suivent les variations du volume des corps par la chaleur*. Or, en général, quand on chauffe un corps, celui-ci se dilate et sa chaleur spécifique augmente. On a cru voir dans l'élévation de la température la cause de l'augmentation de la chaleur spécifique,

sans attacher trop d'importance au phénomène de la dilatation ; cependant, puisque la chaleur spécifique d'un corps peut diminuer quand sa température augmente, à condition que son volume diminue, ne serait-on pas plus près de la vérité en disant que la chaleur spécifique est une fonction première du volume et seulement une fonction secondaire de la température, si tant est que celle-ci ait réellement une influence ? On admet, en effet, que les molécules des corps obéissent à une force qui les porte les unes vers les autres et que l'action de la chaleur s'exerce en sens contraire ; dès lors, si l'on admet de plus que cette force moléculaire soit une fonction de la distance qui sépare deux molécules, on conçoit que le travail à dépenser pour produire un accroissement donné de cette distance sera d'autant plus grand que la distance des molécules (le volume, en un mot) sera plus grande. Il en résulte immédiatement que la chaleur spécifique d'un corps doit être une fonction de son volume.

On pourra même obtenir, par l'étude comparée de l'augmentation de la chaleur spécifique et du volume des corps, des données certaines et intéressantes sur la question de savoir si la force moléculaire à laquelle il est fait allusion plus haut est une fonction simple ou complexe de la distance qui sépare deux molécules et, de plus, si elle dépend de la nature même des éléments du corps, ou, en d'autres termes, si elle a quelque chose de commun avec l'affinité chimique ou si elle lui est complètement étrangère. Je ne dirai rien pour le moment des moyens à employer pour atteindre ce but, afin de ne pas anticiper sur un travail qui m'occupera prochainement.

Ces recherches expérimentales ont été faites dans le laboratoire de physique de l'Université de Bonn ; qu'il me soit permis de réitérer ici les sentiments de ma plus vive gratitude à M. le Prof^r Ketteler, qui m'a prouvé si souvent l'intérêt qu'il portait à mes premiers essais.

APPENDICE.

Je ne tenterai évidemment pas d'expliquer pourquoi quelques corps présentent un maximum de densité à une certaine température : le moment de résoudre cette question d'une manière satisfaisante n'est pas encore venu. Il me sera pourtant permis d'émettre,

à titre d'hypothèse, qu'il est possible que ce phénomène soit dû à une force moléculaire autre que celle que l'on a considérée jusqu'à présent. Sans rien préjuger sur sa nature, on peut dire qu'elle n'est probablement pas étrangère à la force qui préside à l'orientation des molécules des corps. Cette force pourrait, dans certains cas, agir dans le même sens que la chaleur, c'est-à-dire contribuer à augmenter la disgrégation; d'autres fois, agir en sens inverse : il y aurait alors à distinguer le cas où l'action de cette force serait plus petite, plus grande ou égale à l'action de la chaleur; dans le premier cas, le corps pourrait encore se dilater lorsque sa température augmente, c'est-à-dire quand la cohésion diminue; dans le second cas, il devrait se contracter, et enfin, dans le troisième cas, la dilatation serait nulle. Si nous prenons maintenant en considération la quantité de chaleur à communiquer à de tels corps pour augmenter leur température, il est aisément de voir que, dans le premier cas, la quantité de chaleur devra être relativement grande, vu qu'elle aura à effectuer un travail intérieur complexe; dans le second cas, le contraire aura lieu, puisqu'une des forces agit en sens opposé de l'autre, et enfin, dans le troisième cas, la quantité de chaleur se comportera comme si elle était indépendante du travail intérieur.

Ces considérations pourront être un guide dans les recherches ultérieures à faire; c'est ce qui m'a décidé à les émettre ici; elles me permettront en même temps de prendre date pour les suivantes.

Une question intéressante à résoudre serait celle de savoir quelles sont les influences du travail intérieur sur la valeur de la chaleur spécifique et jusqu'à quel point peuvent aller les écarts que présentent les corps de ce chef à la loi de Dulong et Petit. D'après les considérations que je viens d'émettre, la chaleur spécifique déterminée pour la température à laquelle des corps tels que l'eau présentent un maximum de densité, fournirait un chiffre qui ne comprendrait pas la chaleur nécessaire au travail intérieur, puisque celui-ci est *équilibré* en ce point, ni au travail extérieur, puisque la dilatation est nulle. Ce chiffre servirait à la solution de la question. Nous avons vu que l'on ne peut déterminer par la méthode du refroidissement la chaleur spécifique correspondant à ce point; aussi faudra-t-il employer d'autres méthodes. Ce travail m'occupera prochainement.

Sur le développement de l'électricité statique.

(Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 2^e sér., t. XLI, pp. 1024-1071, n° 5, 1876.)

Les connaissances que nous avons, non seulement sur la nature de l'électricité, mais même sur les causes de son développement, sont des moins établies, pour ne pas dire qu'elles sont nulles. Malgré l'importance du sujet et l'attrait que présenterait la solution de questions si intéressantes, on ne rencontre qu'un nombre restreint de mémoires relatifs à ces sujets; ce n'est pas qu'il ait manqué de physiciens pour s'en occuper, mais bien plutôt parce que, en dehors d'hypothèses plus ou moins gratuites, le travail n'est pas parvenu à rassembler des documents possédant une valeur scientifique.

Laissant de côté la question de la nature de l'électricité, j'ai fait quelques recherches en vue de connaître les causes du développement de l'électricité statique et de les relier au principe de la transformation des forces.

Il n'a pas fallu, pour atteindre ce but, instituer beaucoup d'expériences nouvelles; j'ai cru qu'en interprétant, d'une manière différente qu'on ne l'a fait jusqu'aujourd'hui, celles par lesquelles on parvient à engendrer de l'électricité, on pouvait ramener les causes, si variées en apparence, telles que le frottement, la pression, le contact, etc., du développement de l'électricité à une cause unique qui prendrait sa source dans les variations de l'énergie attractive. Ainsi, quelques-unes des expériences que je décrirai sont entièrement nouvelles, les autres ont seulement été variées en vue d'éliminer quelques doutes sur le siège de l'action électrique, ou de montrer que les interprétations dont elles ont été l'objet avaient donné lieu à quelques méprises.

Pour faciliter l'intelligence de ma pensée, je prendrai la liberté de rappeler, aussi succinctement que possible, les diverses sources d'électricité statique que l'on a admises jusqu'aujourd'hui, puis j'aborderai la question de savoir si, dans leur essence, elles diffèrent les unes des autres.

§ I.

Jusqu'au premier tiers du XVIII^e siècle, on ne connut qu'une seule source d'électricité statique : le frottement. En 1752, Stephen Gray (*), qui contribua tant à donner à l'étude des phénomènes électriques une impulsion nouvelle, remarqua qu'en enlevant d'un vase du soufre qui y avait été fondu au préalable, il se développait une certaine quantité d'électricité. Ce fait fut vérifié ensuite par Du Fay (**) et aussi, paraît-il, par Wilcke et Henley (***) ; ce dernier trouva que du chocolat, récemment fondu, enlevé des formes en étain dans lesquelles on l'avait coulé, était fortement électrisé ; ce fait se reproduit toutes les fois qu'on le fond de nouveau.

Cette production d'électricité n'est pas due au frottement, comme je le ferai voir par la suite, contrairement à l'opinion de Gay-Lussac (iv) et de Böttger (v), mais rien qu'à la *destruction de l'adhésion* qui existe entre la substance, préalablement fondue, solidifiée et le vase qui la renferme. Lorsque je ferai connaître les expériences que j'ai faites à ce sujet, j'établirai que la *destruction de cette adhésion est cause de l'électrisation* ; je rassemblerai seulement dans ce paragraphe les faits qui me sont connus et qui militent déjà en faveur de cette manière de voir.

Une source d'électricité, en tous points semblable à celle découverte par Gray, se trouve dans le clivage de certains minéraux. Ce fut Nicholson (vi) qui appela le premier l'attention sur l'électrisation produite par le clivage du mica. Environ quarante années plus

(*) *Phil. Trans.*, 1732, p. 285.

(**) *Mémoires de l'Académie de Paris*, 1734 (édition in-42), p. 473.

(***) RIESS, Diè Lehre von der Reibungselektricitat, t. II, p. 402. Berlin.

(iv) GAY-LUSSAC, Lettre sur la formation des nuages orageux. (*Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t. VIII, p. 188.)

(v) BÖTTGER, Vermischte physikal. Erscheinungen. (*Pogg. Ann.*, t. L, p. 35.)

(vi) NICHOLSON, *Phil. Trans.*, 1789.

tard, Becquerel (*) étudia à son tour les phénomènes indiqués par Nicholson et détermina avec soin les circonstances dans lesquelles l'électricité se produit. Il montra que si l'on sépare brusquement deux feuilles de mica, on les trouve électrisées toutes deux; l'une se charge d'électricité positive et l'autre d'électricité négative. Becquerel ne s'explique pas sur la cause de ce développement d'électricité, mais peut-on voir, dans cette expérience si simple, autre chose que la destruction d'une adhérence?

Il existe d'autres moyens encore que le clivage de faire cesser une adhérence; ainsi, si l'on coupe un corps quelconque en plusieurs parties, on anéantit évidemment l'adhésion que ces parties avaient entre elles avant leur séparation et de l'électricité doit devenir sensible. C'est ce qui a été constaté par différents physiciens. Ainsi Wilson (**) conclut de ses expériences que chaque fois qu'on détache d'un morceau de bois, au moyen d'un couteau dont le tranchant n'est pas très affilé, des copeaux, on les trouve électrisés positivement; si, au contraire, le tranchant du couteau est très affilé, les copeaux sont toujours électrisés négativement. Ce changement du signe de l'électricité montre, dit-il, que l'on n'a pas affaire ici seulement à de l'électricité produite par le frottement; il ajoute qu'il a maintes fois observé qu'en fendant et en séparant promptement en deux parties une pièce de bois sèche et chaude, les deux surfaces qui étaient contiguës se trouvent être dans deux états différents d'électricité. D'autre part, Vassali (***) trouva que quand on détache de la surface du verre, du soufre, de la cire à cacheter, etc., des particules de matière au moyen d'un corps quelconque, ces dernières sont toujours électrisées; le signe de cette électricité dépend de la nature et de la qualité des corps autant que de la manière dont on détache les particules.

Canton (iv) confirma les faits découverts par Wilson et Vassali, et les généralisa.

Enfin, il existe encore une source d'électricité qui peut, à cause

(*) BECQUEREL, De quelques phénomènes électriques produits par la pression et le clivage des cristaux. (*Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t. XXXVI, p. 265, 1827.)

(**) W. WILSON, Sur l'électricité des copeaux de bois. (*Ann. de chim. et de phys.*, 1^e série, t. L, p. 27.)

(***) VASSALI, Lettre de M. l'abbé Vassali à M. Brugnatelli. (*Ann. de chim. et de phys.*, 1^e série, t. XII, p. 54.)

(iv) RIESS, Die Lehre von der Reibungselektricität, t. II, p. 401.

de sa nature, être rangée à la suite des précédentes : je veux parler de celle dont Dessaignes (*) a dévoilé l'existence. Ce physicien montra que si l'on plonge une baguette de verre dans du mercure, elle en sort chargée d'électricité positive. Cette production d'électricité n'est pas non plus due au frottement, car il faudrait, dans ce cas, que la baguette de verre pénètre dans le mercure comme un instrument tranchant pénètre dans un objet qu'on coupe, c'est-à-dire qu'elle devrait perforer, en quelque sorte, les diverses couches horizontales en lesquelles on peut supposer le mercure décomposé. Il n'en est rien, comme on peut s'en convaincre ; il suffit, à cet effet, de couvrir la surface du mercure de poudre de lycopode, puis d'y plonger la baguette : la poudre de toute la surface s'enfonce avec la baguette et sort avec elle, ce qui démontre bien que la baguette de verre s'est mise en contact seulement avec le mercure de la surface, sans perforer cette couche superficielle. Je reviendrai du reste, avec plus de détails, sur cette expérience.

Je ne terminerai pas ce premier paragraphe sans rappeler encore le phénomène de production d'électricité par l'explosion de certains corps. C'est ainsi que Bennet (**) constata, il y a longtemps déjà, que la poussière de verre qui provient de la rupture des lampes bataviques, était électrisée. Döbereiner (***) montra également que l'explosion de l'oxalate d'argent était accompagnée d'un dégagement d'électricité. D'après Schweigger (iv), cette électricité ne prendrait naissance que lorsque les corps qui font explosion ne donnent pas lieu à la production d'une trop grande quantité de gaz ; ainsi la poudre à tirer, comme un mélange de soufre et de chlorate de potassium, ne fournissent aucune trace d'électricité.

§ II.

Je passe maintenant à une autre source d'électricité statique.

Au delà d'un demi-siècle après l'époque à laquelle Gray montra

(*) J.-P. DESSAIGNES, Faits relatifs à l'influence de la température, des pressions mécaniques et du principe humide sur l'intensité du pouvoir électrique et sur le changement de nature de l'électricité. (*Ann de chimie et de phys.*, 2^e série, t. II, p. 59, 1816.)

(**) BENNET, New experiments on electricity. (*Phil. Trans.*, 1789.)

(***) DÖBEREINER, *Gilbert Annalen*, t. LXVII, p. 332.

(iv) *Schweigger Journal*, t. LI. p. 80. (Je n'ai pu me procurer ce journal.)

que l'électricité statique ne se développait pas exclusivement par le frottement, Volta (*) fit voir le premier que l'évaporation de certains liquides était accompagnée d'électricité. Il arrosa d'eau des charbons incandescents déposés dans un bassin en fer et constata que celui-ci avait pris de l'électricité négative. Peu de temps après, de Saussure (**) remarqua qu'en projetant de l'eau, de l'alcool ou de l'éther dans un creuset métallique, celui-ci s'électrisait tantôt positivement et tantôt négativement, selon la nature du métal et celle du liquide. Ces expériences furent répétées ensuite par plusieurs physiciens et conduisirent à des résultats contradictoires. Il était réservé à Pouillet (***) d'en donner les motifs. Ce dernier fit voir que de l'eau pure ne donne pas de signes d'électricité quand on la projette dans un vase de platine suffisamment chauffé, mais bien chaque fois que l'évaporation est accompagnée d'une séparation de matières fixes qui restent dissoutes dans l'eau : ainsi on obtient une certaine quantité d'électricité toutes les fois qu'on fait usage d'eau qui tient en solution un sel quelconque. A ces phénomènes se rattache celui qui a été observé en 1840 à Seghill, près de Newcastle, par un machiniste : ayant tenu une main dans la vapeur qui s'échappait de la soupape de sûreté d'une chaudière, il ressentit une commotion lorsqu'il approcha l'autre main du levier de la soupape. Faraday (iv) crut pouvoir conclure des expériences qu'il fit en vue d'étudier ce phénomène, que l'électricité observée prenait sa source non dans l'évaporation de l'eau, mais dans le frottement de la vapeur contre les lèvres de la soupape ; cependant, il paraîtrait, d'après les expériences de Schafheutl (v), que l'électricité aurait pour cause, autre le frottement, le fait de la *condensation* de la vapeur dans l'air.

On pourrait encore citer dans ce paragraphe la production d'électricité qui s'observe lorsqu'un liquide perd subitement l'état

(*) *Phil. Trans.*, abridged, t XV, p. 274.

(**) Voyages dans les Alpes. Genève, 1786, t. II, p. 227.

(***) POUILLET, Deuxième mémoire sur l'électricité qui se développe dans les actions chimiques et sur l'origine de l'électricité de l'atmosphère. (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXVI, 1827, p. 5.)

(iv) FARADAY, Elektricitätsregung durch Reibung von Wasser und Dampf an anderen Körpern. (*Pogg. Ann.*, t. LX, p. 321.)

(v) SCHAFHEUTL, Sur l'électricité développée par une condensation de la vapeur d'eau (*Ann. de chim. et de phys.*, 3^e série, t. II, p. 37.)

sphéroïdal; cependant, il n'est pas encore démontré avec certitude que l'on n'a pas affaire ici à une électrisation par frottement: c'est du moins ce que montrent les travaux de Riess (*) et de Rijke.

§ III.

Une troisième source d'électricité statique se trouve dans le contact de certains corps, du moins le doute ne paraît plus exister à cet égard dans l'esprit des physiciens; nous verrons par la suite qu'on s'est mépris sur le siège du développement électrique et que ce n'est pas pendant le contact des corps que celui-ci se produit, mais bien à l'instant de leur séparation, ce qui est tout différent. Quoi qu'il en soit, nous allons d'abord passer en revue les différentes expériences qui ont contribué à développer la théorie de l'électrisation par contact des corps.

En 1800, quelques années après la célèbre découverte de Galvani, Volta fit ses expériences mémorables sur le contact des métaux: son premier mémoire (**) renferme la relation des expériences qu'il a faites au moyen de son barreau zinc-cuivre. Volta s'est trompé dans cette expérience sur le siège de la force électromotrice; il a été reconnu, à suffisance de preuves, qu'ici du moins l'électricité produite était due à une action chimique et non à un contact. La théorie de Volta resta pourtant debout, car il s'empressa de faire connaître d'autres expériences qui montrèrent d'une manière péremptoire que le contact pouvait engendrer de l'électricité: c'est ainsi qu'il montra que si l'on tient par un manche isolant un disque de cuivre et un disque de zinc, on trouve que tous deux sont chargés d'électricité chaque fois qu'on les a mis en contact.

Volta n'expérimenta guère qu'avec des métaux; après lui, Fechner (***) généralisa les résultats auxquels il était arrivé en montrant que le contact de corps quelconques, métalliques ou non,

(*) RIESS, *Die Lehre von der Reibungselektricitat*, t. II, p. 406.

(**) VOLTA, *De l'électricité dite galvanique*. (*Ann. de chim. et de phys.*, 1^{re} série, t. XL, p. 224.)

(***) FECHNER, *Rechtfertig. d. Kontakttheorie des Galvanismus*. (*Pogg. Ann.*, t. XLII, p. 481.)

produisait une certaine quantité d'électricité. Rosenschöld (*) avait déjà montré, avant Fechner, que le silex développait une notable quantité d'électricité par son contact avec le zinc. Les plus illustres physiciens ont mis en doute cette électricité de contact de Volta, et la discussion qui s'éleva alors sur ce sujet eut l'avantage d'être la cause d'un grand nombre de travaux qui étendirent les connaissances que l'on avait sur l'électricité. Résumer tous ces travaux ne rentre pas dans le cadre de cette note; il suffira que j'établisse qu'on a fini par reconnaître que l'électricité de contact était une réalité, quoiqu'elle ne produisît pas de courant; à cet effet, je rappellerai les résultats auxquels Péclet est arrivé. D'après ce physicien (**):

1^o Les métaux produisent de l'électricité, dans leur contact, sans qu'il soit possible d'attribuer cet effet au frottement ou à une action chimique du milieu environnant;

2^o Dans une chaîne formée de plusieurs métaux, les effets sont les mêmes que si les métaux extrêmes étaient immédiatement en contact;

3^o Dans le contact de certains métaux et de certains liquides, il y a développement d'électricité, sans qu'il soit possible d'admettre une action chimique entre les deux corps.

§ IV.

Pendant que Volta édifiait sa théorie du contact, plusieurs physiciens constatèrent que les actions chimiques étaient accompagnées d'un développement d'électricité. Il est assez curieux de remarquer que celui qui combattit plus tard avec tant d'opiniâtreté l'opinion que l'action chimique pouvait être cause d'électrisation, fut en réalité celui qui découvrit le premier ce phénomène; c'est ainsi que Riess (***) rapporte que Volta vit le premier, avec Lavoisier et Laplace, pendant un voyage qu'il fit en 1782 à Paris, l'électricité développée par la

(*) ROSENSCHÖLD, Auffindung eines Körpers welcher in Berührung mit anderen Elektromotoren eine weit starker negative Elektricität erregt als jeder bisher untersuchte. (*Pogg. Ann.*, t. XXXV, p. 46.)

(**) PÉCLET, Mémoire sur le développement de l'électricité statique pendant le contact des corps. (*Ann. de chim. et de phys.*, 3^e série, t. II, p. 233, 1841.)

(***) RIESS, Die Lehre von der Reibungselektricität, t. II, p. 415.

combustion du charbon. A partir de ce moment, on rencontre encore quelques observations isolées : Brande (*), par exemple, constata que les flammes étaient chargées d'une certaine quantité d'électricité, puisqu'elles sont attirées par des corps chargés d'une électricité et repoussées, au contraire, par les mêmes corps chargés de l'électricité contraire. Pouillet (**) confirma ce fait, mais on peut dire que la question de l'électrisation par action chimique ne fut définitivement établie qu'à la suite des travaux de Lavoisier et de Laplace (***) , de Becquerel (iv), de Karsten (v), de Pfaff (vi) et enfin de de la Rive (vii), qui montrèrent que chaque fois qu'un corps est attaqué par une substance qui a une action chimique sur lui, il prend l'électricité négative et l'autre substance l'électricité positive.

§ V.

Les différentes sources d'électricité que je viens de rappeler dans les paragraphes précédents étaient déjà connues depuis un certain temps, lorsque Becquerel institua une série d'expériences en vue de pénétrer le phénomène de l'électrisation par frottement; il ne put résoudre complètement le problème qu'il s'était proposé, mais il découvrit en revanche une nouvelle source d'électricité : la *pression*.

Il est vrai de dire qu'avant Becquerel on savait déjà, par quelques observations isolées, que la pression pouvait engendrer de l'électricité. Ce fut Libes (viii) qui montra le premier qu'en pressant un disque

(*) *Phil. Trans.*, 1814, p. 51.

(**) POUILLET, Sur l'électricité des fluides élastiques et sur une des causes de l'électricité atmosphérique. (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXV, p. 401.)

(***) LAVOISIER et LAPLACE, Mémoire sur l'électricité qu'absorbent les corps qui se réduisent en vapeurs. (*Oeuvres de Lavoisier*, publiées par les soins de S. E. le Ministre de l'instruction publique et des cultes. Paris, 1862, t II, p. 374.)

(iv) BECQUEREL, De l'électricité dégagée dans les actions chimiques. (*Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t XXXV, p. 413.)

(v) KARSTEN, Die elecktr. Polar. des Flussigen, etc. (*Pogg. Ann.*, t. XLV, p. 438.)

(vi) PFAFF, Ueber und gegen die Entwickl. der Elekt. durch den chem. Process. (*Pogg. Ann.*, t. II, p. 410.)

(vii) DE LA RIVE, Recherches sur la cause de l'électricité voltaïque. (*Ibid.*, t. XXXIX, p. 297.)

(viii) BIOT, Traité élémentaire de physique expérimentale. Paris, 1821, t. II, p. 609.

de métal qu'on tient isolé par un manche de verre, sur du taffetas gommé, celui-ci prend de l'électricité positive et le disque de l'électricité négative. Le frottement n'a aucune part à la production de ce phénomène; car si, au lieu de presser le disque sur le taffetas, on le frotte sur sa surface, c'est lui qui prend l'électricité positive, résultat inverse de celui que produit la pression. Haüy (*) découvrit ensuite que plusieurs minéraux, et surtout le spath d'Islande, devenaient électriques lorsqu'on les pressait. Becquerel (**) donna de l'importance à ces phénomènes par suite de l'idée d'où il était parti pour les exécuter et surtout parce qu'il montra que tous les corps s'électrisent quand on les presse l'un contre l'autre. Selon lui, la pression était un des facteurs intervenant dans le frottement; il montra (***) que l'électrisation était proportionnelle à la pression, jusqu'à une certaine limite; ce fait est en contradiction avec les résultats que l'on obtient au moyen des machines électriques proprement dites; il y a donc là encore un point obscur sur lequel je reviendrai plus tard.

Telles sont, classées par catégories, les diverses sources d'électricité statique; je ne dirai rien des phénomènes observés par Wullner, Henrici, Quincke, Zöllner, ni de ceux observés en premier lieu par Becquerel dans l'action capillaire, puisqu'ils se rapportent à l'électricité dynamique et non statique. Je montrerai seulement plus tard qu'il sera très facile de les interpréter lorsque j'aurai établi que c'est lors de la séparation des corps que se produit l'électricité. Je passe maintenant à l'interprétation des phénomènes rapportés dans les paragraphes précédents ainsi qu'à l'exposé des recherches que j'ai entreprises à ce sujet.

§ VI.

Il est difficile de voir *a priori* comment les différentes sources d'électricité indiquées plus haut pourraient se rattacher à une seule et même cause. On s'est habitué à les considérer comme bien dis-

(*) HAÜY, Sur l'électricité produite dans les minéraux à l'aide de la pression. (*Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t. V, p. 95.)

(**) BECQUEREL, Expériences sur le développement de l'électricité par la pression. (*Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t. XXII, p. 5.)

(***) *Loc. cit.*, p. 29.

tinctes l'une de l'autre à partir du moment où il a été démontré que le frottement n'intervenait pour rien dans l'électrisation par pression ; partant de l'idée que, dans certaines conditions, le frottement avait la vertu d'électriser, on a fait peu de travaux pour mettre son mode d'agir en lumière.

On peut passer sous silence les prétendues explications du phénomène que l'on voulait trouver dans l'ébranlement des molécules de la surface d'un corps par suite du frottement ; c'était se payer de mots, car, comme Pouillet en a depuis longtemps fait la remarque, il y a ébranlement et déplacement des molécules dans le changement d'état des corps et cependant aucune électricité n'est produite. « D'un autre côté, ajoute Gaugain (*), si l'ébranlement des molécules était la cause véritable du développement de l'électricité, la tension devrait dépendre de la grandeur et de la direction de cet ébranlement ; elle varierait, par conséquent, avec la vitesse, la pression et le mode de frottement, et Péclet a démontré, par des expériences précises, que ces circonstances n'ont aucune influence sur la tension des corps frottés. » J'ajouterais encore que, si l'ébranlement des molécules de la surface d'un corps était véritablement une des causes de l'électricité, on ne comprendrait pas que la chaleur que possèdent les corps avant le frottement puisse être sans aucune influence sur la production de l'électricité, comme Becquerel (**) l'a fait voir.

Wollaston crut pouvoir attribuer une origine chimique à l'électricité produite par le frottement : il avait remarqué que les frottoirs couverts d'un amalgame facilement oxydable étaient ceux qui donnaient le plus d'électricité ; cependant Péclet (***) fit voir que si l'on place toute la machine électrique dans de l'anhydride carbonique, ou dans tout autre gaz sans action chimique sur l'amalgame des frottoirs, il ne se produit pas moins d'électricité par le frottement.

En dehors des travaux de Wollaston, de Péclet et de Gaugain, que

(*) J.-M. GAUGAIN, Sur l'origine unique des forces électromotrices. (*Ann. de chim. et de phys.*, 4^e série, t. VI, p. 41.)

(**) BECQUEREL, Du dégagement de l'électricité qui résulte du frottement de deux métaux. (*Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t. XXXVIII, p. 413.)

(***) PÉCLET, Mémoire sur l'influence de l'action chimique dans la production de l'électricité par le frottement. (*Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t. XI, 1839.)

je viens de citer, je n'ai plus rencontré qu'un mémoire d'un physicien allemand sur cette matière : c'est celui de Frankenheim (*). Je n'en dirai qu'un mot, parce que la conception de Frankenheim me paraît bien hypothétique, si je l'ai bien comprise : d'après lui, « le frottement ferait naître des résistances inégales à la propagation d'un courant et forcerait le courant préexistant (?) à marcher dans un sens plutôt que dans un autre. L'électricité statique procéderait donc partie d'une action thermodynamique et partie d'une action chimique. » On ne voit pas bien pourquoi; de plus, Frankenheim avoue que, même dans cette hypothèse, il y a encore beaucoup de phénomènes inexplicables. Je ne m'arrêterai donc pas plus longtemps à ces hypothèses.

En ce qui concerne l'électricité produite par la solidification des substances fondues, j'ai déjà dit que Gay-Lussac et Böttger avaient vu là un produit du frottement, ce qui ne contribue pas à la solution de la question. L'électrisation par clivage, l'électrisation par évaporation et par action chimique furent adoptées comme des faits dont on ne connaissait pas la cause.

Quant à la théorie de Volta relative à l'électricité de contact, on doit dire que si, à la vérité, elle rend compte, avec une grande facilité, d'un nombre considérable de faits, on n'en est pas moins à se demander pourquoi un métal « pousse son électricité » dans un autre qui le touche. Cette conception vient même se heurter à une difficulté insurmontable, c'est qu'elle conduit inévitablement à une création de forces sans dépense correspondante; on a bien fait quelques efforts pour la dégager de cette voie, mais sans y réussir, comme il est facile de s'en convaincre.

L'électrisation par pression a suggéré à Becquerel l'hypothèse (**) « qu'au moment de la pression, il se formerait un nouvel état d'équilibre entre les deux fluides qui composent le fluide électrique naturel. L'électricité vitrée occupe l'une des surfaces de contact et l'électricité résineuse l'autre; tant que dure la pression, ces deux fluides ne peuvent franchir la surface de contact. » Cette inter-

(*) L. FRANKENHEIM, Ueber die in der galvanischen Kette an der Grenze zweier Leiter entwickelte Wärme und Kalte. (*Pogg. Ann.*, t. CXI, p. 478.)

(**) BECQUEREL, Expériences sur le développement de l'électricité par la pression. (*Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t. XXII, p. 41.)

prétation n'est pas nécessaire, car, comme on le verra par les expériences de Becquerel même, ce n'est pas à la pression qu'est due l'électricité.

En résumé, on voit qu'aucune idée générale n'a été émise *en vue de réunir en une seule ces diverses sources d'électricité.*

Étudions maintenant, plus en détail, l'une quelconque des sources d'électricité, le contact, par exemple, et voyons quel enseignement nous pouvons en tirer.

D'après Volta, au moment où l'on met un barreau de zinc en contact avec un barreau de cuivre, le premier pousse une portion de son électricité dans le second; si on ne permet pas à cette électricité de s'écouler, les choses en restent là; mais si on relie le cuivre et le zinc par un conducteur de la seconde classe (corps non métallique), il y a écoulement continu de l'électricité du cuivre vers le zinc. Pour que ce courant puisse se produire, il est indispensable de faire usage d'un *conducteur de la seconde classe.* Faraday a montré, à suffisance de preuve, qu'il y avait ici méprise sur le siège de l'action électromotrice; il faut donc abandonner cette expérience première de Volta et porter son attention sur celles qui ont été faites sans ce *conducteur de la seconde classe.*

Passons donc à l'étude de l'expérience que Volta a faite au moyen des deux plaques, l'une de cuivre et l'autre de zinc, qu'il mettait en contact en les tenant chacune par un manche isolant. Si l'on se dégage de toute idée préconçue et si l'on ne voit que le résultat immédiat de l'expérience, on est forcé d'en conclure que ce n'est qu'*au moment où l'on sépare brusquement les plaques que l'électricité se produit.* On ne conçoit pas, en effet, que les quantités d'électricité qui se développeraient au contact des plaques puissent demeurer indéfiniment sur l'une et l'autre sans se neutraliser. Volta a admis, pour tourner cette difficulté, qu'il restait entre les deux plaques une couche d'air ou d'humidité qui agissait comme corps isolant et empêchait la reconstitution de l'état neutre en transformant l'appareil en un condensateur électrique. Il est à peine nécessaire de faire remarquer que cette hypothèse a été inventée pour le besoin de la cause, car s'il en était réellement ainsi, s'il existait une couche isolante entre le zinc et le cuivre, on ne comprendrait plus du tout pourquoi cette quantité d'électricité, qui ne peut plus traverser l'isoloir, a pu le faire une pre-

mière fois pour se rendre du zinc au cuivre. Il y a plus : s'il est vrai que dans un condensateur proprement dit il y a deux quantités égales et de signe contraire d'électricité en regard l'une de l'autre, cet état ne peut se produire que pour autant que l'on communique de l'électricité à l'une des armatures du condensateur et qu'on permette à l'électricité repoussée sur l'autre armature de s'écouler : dans l'expérience de Volta, il faudrait, d'après la théorie des condensateurs, que, les surfaces en contact étant chargées d'électricités contraires, les surfaces extérieures fussent aussi chargées d'électricités contraires, puisqu'on ne leur enlève rien. L'expérience démontre le contraire que fois que la surface extérieure des plaques a pu se charger d'électricité, c'est qu'une action chimique était en jeu. Du reste, quand on répète l'expérience, on acquiert bientôt cette conviction ; aussi, Volta lui-même, malgré ses idées préconçues, a-t-il dû s'exprimer de la sorte en relatant ses expériences : « Les deux plateaux déploient en les séparant environ trois degrés d'électricité positive dans le zinc et négative dans l'argent (*). » Ce qui prouve bien à l'évidence que ce n'est qu'au moment de la séparation des plaques que l'électricité se produit, c'est que Volta (**), ayant voulu s'assurer de l'électrisation des plaques tandis que celles-ci étaient au contact et son électromètre ne lui ayant pas révélé d'électricité, il les sépara l'une de l'autre, toucha le bouton de l'électroscopie au moyen de l'une d'elles et après vingt à trente séparations semblables l'électromètre marqua 20 degrés.

Lorsque Fechner fit voir que le zinc et le cuivre devenaient électriques par leur contact avec le soufre, la craie, le verre, le spath d'Islande, ce n'est qu'après leur séparation d'avec ces corps qu'il put constater la présence de l'électricité ; que peut-on donc conclure de ces expériences si l'on veut s'en tenir aux faits sans les dépasser, sinon que c'est à la séparation qu'est due la production de l'électricité et non au contact, puisque pendant toute la durée de celui-ci il n'est possible de rien voir ?

(*) VOLTA, De l'électricité dite galvanique. (*Ann. de chim. et de phys.*, 1^{re} série, t. XL, § XI, p. 238.)

(**) Lettre du citoyen Volta au citoyen Gren sur le galvanisme, etc. (*Ann. de chim. et de phys.*, 1^{re} série, t. XXIX, p. 91.)

Il y a plus : je trouve la démonstration expérimentale du principe que j'émets dans un travail de Lehot sur le galvanisme (*), travail qui remonte déjà à une époque assez reculée. Voici ce que ce physicien a trouvé en répétant et en variant avec beaucoup de soin l'expérience de Galvani :

1^o Si l'on met les nerfs lombaires d'une grenouille en contact avec du mercure et qu'on touche ce métal avec un morceau de zinc, il ne se manifeste point de contraction. *Mais en séparant le nerf du mercure, ou, en général, en détruisant la chaîne en quelque point que ce soit, les mouvements musculaires ont lieu.*

2^o Si l'on arme le muscle de zinc et le nerf d'argent, les contractions ne se manifestent qu'*au moment où l'on détruit la chaîne.*

3^o Si l'on place la cuisse d'une grenouille sur une plaque d'argent et le nerf sur une plaque de zinc ou de plomb, au moment où l'on mettra les armatures en contact il se manifestera de fortes contractions qui cessent tant que dure le contact.

Les résultats de ces expériences constituent, à mon avis, des arguments préremptoires en faveur de l'opinion que je propose. Il reste maintenant à trouver s'il y a un motif pour que ce soit au moment de la séparation de deux corps en contact que la production électrique a lieu. Ce motif existe et il n'est autre que la *destruction de l'attraction* qui s'exerçait entre les molécules des surfaces des corps en contact.

En effet, il n'y a plus de doute aujourd'hui que les phénomènes d'adhésion qu'on observe au contact de deux plaques de verre, de plomb, etc., ne soient des phénomènes d'attraction moléculaire. Les beaux travaux de Plateau et de Van der Mensbrugghe ont montré que les molécules de la surface d'un liquide ne sont pas dans le même état de tension que celles qui se trouvent à une certaine profondeur; en d'autres termes, la conception de Laplace n'a pas seulement une valeur théorique, mais elle est l'expression d'une vérité physique. Il est évident que si un liquide devient solide, c'est-à-dire si ses molécules ne peuvent plus rouler les unes sur les autres avec la plus grande facilité, mais sont obligées d'osciller

(*) Extrait d'un mémoire du citoyen Lehot sur le galvanisme. (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXVIII, p. 42, an IX.)

autour de points déterminés, il n'y aura rien de changé, ou à peu près, dans la tension superficielle : les molécules de la profondeur du corps considéré seront en équilibre sous l'action de l'attraction qu'elles éprouvent de la part des molécules entourantes, tandis que celles de la surface seront sollicitées dans des directions tangentes à la surface et dans une direction normale à celle-ci vers l'intérieur du corps; l'excès des tensions latérales sur les tensions normales que ces molécules subissent, engendre la tension superficielle. Les molécules de la surface n'exercent donc qu'une partie de leur *faculté attractive*. Dès lors, si l'on met en contact deux corps quelconques A et B, les molécules superficielles de A seront attirées par celles de B et réciproquement; si le contact est parfait, l'ensemble des corps A et B pourra être considéré comme un seul corps, les molécules des surfaces en contact fonctionnant maintenant comme les molécules de la profondeur; remarquons toutefois que cela n'est rigoureux que pour autant que les corps A et B soient de même nature; s'ils étaient de nature différente, la chose se compliquerait, puisque l'attraction des molécules de A pour celles de B pourrait alors être plus grande ou plus petite que l'attraction réciproque des molécules de A ou des molécules de B. Je n'approfondirai pas ce point pour le moment, parce qu'il ne se rattache pas directement au but que j'ai en vue.

Cela posé, si l'on sépare les deux corps en contact, on empêchera l'attraction des molécules de A et de B de s'exercer, et deux choses peuvent se passer : ou bien cette attraction restera latente, ou bien elle s'exercera vers les molécules de l'intérieur. Les propriétés physiques des surfaces de contact de A et de B doivent être changées dans l'un et dans l'autre cas. *C'est à ce changement qu'est subordonnée la production de l'électricité.* Il n'est possible de se rendre clairement compte de cette dépendance qu'en faisant sur la nature de l'électricité l'une ou l'autre hypothèse : c'est sur quoi je reviendrai plus tard; pour le moment il suffit, je crois, de montrer comment on peut entrevoir une transformation des forces de la nature au moment de la séparation de deux corps en contact et surtout comment on peut se convaincre que pendant le contact, alors qu'il n'y a aucun changement dans l'état des corps, il n'y a pas place pour la production de phénomènes nouveaux. Ainsi, écartant toute hypothèse, je n'aborderai pas la question de savoir comment un changement dans

l'attraction peut engendrer de l'électricité. J'admettrai la chose comme on a admis la *convertibilité* de la lumière et de la chaleur en énergie chimique, c'est-à-dire en forces moléculaires, sans s'expliquer cette faculté jusque maintenant; c'est ainsi également qu'on reconnaît une équivalence entre la chaleur et le travail mécanique, sans que cette équivalence ait encore pu être déduite des lois de la mécanique pure, d'une façon satisfaisante du moins.

Si la séparation de deux corps est accompagnée de phénomènes électriques, il faut, à cause du principe de réciprocité, que leur réunion soit aussi accompagnée de phénomènes semblables : on a vu qu'il en est réellement ainsi; je mentionnerai, à ce sujet, l'expérience n° 3 de Lehot (p. 586). Mais quand la réunion est faite, quand le contact est établi, tout rentre dans le repos.

On peut maintenant rattacher toutes les sources différentes d'électricité statique à une même idée générale; il suffit pour cela d'énoncer ce principe :

Tout changement dans l'énergie de l'action attractive est accompagné d'un changement de l'état électrique des corps.

J'admettrai l'exactitude de ce principe pour le moment et je le démontrerai plus tard.

§ VII.

Reprendons maintenant l'examen des diverses sources d'électricité.

Celle qui paraît la plus difficile à interpréter, en apparence du moins, est l'électricité qui est due à la pression; c'est par là que je commencerai.

Electricité de pression.

Comme nous l'avons déjà vu, ce fut Libes qui constata le premier une électricité de pression. Voici en quoi consiste son expérience : On prend un disque de métal que l'on tient isolé par un manche de verre et on le presse sur du taffetas gommé; on le trouve électrisé *quand on l'enlève du taffetas*. Pendant toute la durée de la pression, le disque ne donne aucun signe d'électricité, *comme je l'ai constaté*; on n'a donc affaire ici qu'à un phénomène électrique dû à la séparation du disque du taffetas; dès lors, la production d'électricité est conforme au principe que j'ai énoncé. La quantité d'électricité

produite est d'autant plus grande que la pression a été plus forte, ce qui doit être, car l'adhérence du disque au taffetas augmente avec la pression : ce qui prouve qu'il en est ainsi, c'est que, lorsque le taffetas a perdu cette glutinosité qui rend sa surface adhérente, l'effet s'éteint.

La remarque faite à propos de l'expérience de Libes s'applique point pour point aux expériences de Haüy et de Becquerel : ainsi, Becquerel constate qu'en pressant un bouchon de liège sur du mica, l'un et l'autre sortent électrisés de la pression. Il résulte de ses propres expériences que la pression n'augmente la quantité d'électricité que parce qu'elle rend le contact plus parfait, c'est-à-dire l'adhérence du liège au mica ; après une certaine pression suffisante à rendre l'adhérence maxima, un excès de pression reste sans influence sur l'électricité produite : « Si l'on fait varier de *deux à quatre* kilogrammes la pression du liège sur le mica, plusieurs fois de suite, sans opérer la séparation des corps, on n'augmente pas la quantité d'électricité (*). » Et dans un autre mémoire (**): « Une orange pressée par un disque de liège isolé prend de l'électricité négative. A mesure que le fruit se dessèche, la faculté d'électriser le liège diminue. Lorsque la maturité lui donne toute l'élasticité dont il est susceptible, alors sa faculté paraît être dans toute sa force. »

Ces deux passages des mémoires de Becquerel montrent bien que c'est avec l'adhérence et non avec la pression qu'augmente la quantité d'électricité, et comme pendant l'adhérence on ne peut rien constater, on est obligé de conclure que c'est au moment où l'on arrache les corps l'un de l'autre, au moment où l'on détruit l'adhérence, que la production d'électricité se fait.

Électricité de fusion.

Quant à la classe des phénomènes découverts par Gray (§ 2), il est bien évident maintenant qu'ils ne sont qu'un cas particulier de ceux que nous venons de voir. Quand on enlève du soufre d'un vase dans lequel il a été fondu, il faut faire un certain effort pour en arracher

(*) BECQUEREL, De quelques phénomènes électriques produits par la pression.
(*Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t. XXXVI, p. 267.)

(**) BECQUEREL, Expériences sur le développement de l'électricité par la pression.
(*Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t. XXII, p. 9.)

le soufre, et c'est alors que l'électricité se produit. Quant à la fusion, elle n'intervient ici que pour rendre plus parfaite l'adhérence entre le soufre et le vase : si, en effet, on arrache le soufre du vase et qu'on le remette en place lorsque toute trace d'électricité a disparu, il est impossible de le faire adhérer au vase aussi fortement qu'il le faisait quand il s'est figé ; si on l'enlève alors, on ne lui trouve qu'une très faible quantité d'électricité et souvent même rien du tout. Le phénomène du clivage du mica et des autres minéraux constitue bien une preuve directe pour l'opinion que ce n'est qu'au moment de la séparation des corps que l'électricité se produit.

Électricité d'évaporation et de dissolution.

Il n'est pas besoin, je pense, d'examiner en détail les autres sources d'électricité ; partout on rencontre la même chose : ainsi, si un liquide s'évapore, il y a électricité produite, mais le fait de l'évaporation n'est qu'un départ de molécules de la surface d'un liquide, la production de l'électricité n'a donc plus rien d'étonnant. Dans les actions chimiques, il en est tout à fait de même : du zinc se dissout dans de l'acide sulfurique étendu, des molécules de zinc se détachent de la surface de celui-ci, d'où production d'électricité ; ensuite les atomes de zinc de ces molécules se substituent à l'hydrogène de l'acide sulfurique et l'hydrogène devenu libre se dégage, d'où nouvelle production d'électricité. Ces deux sources différentes d'électricité, lors de la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique, sont une des causes les plus puissantes de la variation de l'intensité du courant d'une pile. Le phénomène chimique de la combustion, que Volta a trouvé, le premier, accompagné du dégagement d'une certaine quantité d'électricité, s'interprète exactement de la même manière. En effet, si du charbon brûle dans l'air, les atomes de carbone sont arrachés de la surface du charbon par l'action de l'oxygène auquel ils se combinent et disparaissent sous forme d'anhydride carbonique.

Électricité de frottement.

Nous pouvons maintenant pénétrer le phénomène du développement de l'électricité par frottement et interpréter toutes les particularités qui l'accompagnent : dans les cas d'électrisation que nous

venons de considérer, on arrache un corps de la surface d'un autre normalement à la surface commune; dans le frottement, le frottoir est arraché tangentiellement à la surface commune : c'est là toute la différence. Cependant, si l'on considère le phénomène de plus près, on voit qu'il y a encore quelque chose de plus : Supposons un frottoir appliqué sur une plaque de verre et qu'on le déplace de manière à mettre à nu la partie de la surface du verre qu'il couvrait; cette surface prendra une certaine quantité d'électricité $+ E$, par exemple, et le frottoir, l'autre $- E$; *si le frottoir est isolé, cette quantité d'électricité restera à sa surface.* Mais pendant que le frottoir met à nu une certaine portion de la plaque de verre, il en couvre une seconde et il se crée là une adhérence entre lui et la plaque; cette création d'adhérence est aussi accompagnée d'une production d'électricité (voir l'expérience de Lehot, n° 5, citée plus haut), mais en sens contraire à ceux du principe de la réciprocité (*). Le frottoir se charge donc d'électricité positive qui neutralisera l'électricité négative qu'il a conquise pendant son déplacement; le verre prend, sous le frottoir, de l'électricité négative et la partage avec lui; il a donc $-\frac{1}{2}E$. Le mouvement continuant, le frottoir met à nu la place qu'il couvrait et va en couvrir une autre. Le verre prendra de ce chef la quantité $+ E$, et comme il avait $-\frac{1}{2}E$, il lui reste $+\frac{1}{2}E$: on voit que dans le frottoir il restera $-\frac{3}{2}E$. Après le déplacement suivant, il restera sur le frottoir $-\frac{7}{4}E$, et sur le verre $\frac{1}{4}E$, etc. En résumé, *si l'électricité négative du frottoir ne s'écoule pas, le verre prendra, après chaque déplacement, les quantités d'électricité de plus en plus petites*

$$E, \frac{1}{2}E, \frac{1}{4}E, \frac{1}{8}E, \frac{1}{16}E \dots,$$

et la quantité totale sera

$$E \cdot \Sigma \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2 \cdot 2} + \dots \right)$$

(*) On peut admettre comme démontré expérimentalement que quand l'adhérence se produit, le signe de l'électricité doit être opposé à celui qu'il a quand l'adhérence cesse; car si l'on produit une occlusion d'hydrogène dans du platine, on produit un courant dans un sens; si l'hydrogène se dégage du platine, le courant se produit en sens inverse, etc., etc.

c'est-à-dire que, si même aucune autre cause n'intervenait, la quantité d'électricité produite ainsi serait limitée et même plus faible que $2E$, puisque la somme des termes de la série

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2.2} + \frac{1}{2.2.2} + \dots$$

est 1.

Si, au contraire, le frottoir est conducteur de l'électricité, l'électricité négative pouvant s'écouler, chaque déplacement engendrera sur le verre une quantité d'électricité E , et la somme sera nE , n étant le nombre des déplacements. Il en résulte que si l'on veut obtenir d'un frottoir tout l'effet qu'il peut produire, on doit le rendre conducteur : c'est pourquoi *on le rend métallique* au moyen d'amalgame, de bandes d'étain, etc.

Le choix des amalgames est justifié par ce fait qu'ils constituent un alliage mou qui peut se mouler sur la surface du verre et augmenter par là le contact et l'adhérence.

On voit que le principe nouveau rend compte de tous les faits que la physique expérimentale a trouvés empiriquement. On verra, à la suite de mes expériences, pourquoi l'effet est maximum quand le verre est sec.

Nous pouvons maintenant nous rendre très facilement compte de quelques particularités qui se produisent pendant le développement de l'électricité par le frottement. Péclet (*) a démontré que la vitesse, la pression et le mode de frottement n'avaient absolument aucune influence sur la quantité d'électricité développée pendant le frottement : ceci est entièrement conforme à la thèse que je défends. En effet, une fois le contact établi entre le frottoir et le corps frotté, un excès de pression ne peut plus rien produire ; de plus, si le corps frotté ne conduit pas l'électricité, ce qui est le cas général, la vitesse avec laquelle le frottoir se déplace ne peut avoir aucune influence sur l'adhésion du frottoir sur le corps frotté : partant la quantité d'électricité doit en être indépendante. Il est bon d'ajouter toutefois que si la vitesse du frottoir était trop faible, on constaterait la présence de

(*) PÉCLET, Mémoire sur l'électricité produite par le frottement. (*Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t. LVII, p. 337.)

moins d'électricité, parce que celle qui s'est développée aurait le temps de se perdre en partie dans l'atmosphère avant qu'on la mesure.

Électricité galvanique.

Quoique le but que je me suis proposé ne soit pas de traiter de l'électricité galvanique, je dirai pourtant un mot des sources d'électricité galvanique découvertes par Becquerel, Wüllner, Quincke, Henrici et Zöllner.

Becquerel (*) découvrit, il y a longtemps déjà, que quand un sel se dissout dans l'eau, il y a un courant électrique qui se produit et qui marche, dans les électrodes, du sel au liquide; assez longtemps après, Wüllner (**) reprit les expériences de Becquerel et les confirma en les étendant à un grand nombre de sels. Or, si l'on plonge un sel dans un liquide capable de le dissoudre, la force dissolvante de celui-ci arrache continuellement des molécules du sel; l'équilibre moléculaire, pour se produire, exige que le liquide soit une solution saturée du sel. A ce changement dans les attractions moléculaires correspond, conformément à ma thèse, un courant galvanique.

Dans le même mémoire, Becquerel annonce que si l'on plonge une éponge de platine dans une solution étendue d'acide chlorhydrique ou nitrique, il se produit un courant qui marche de l'éponge à l'acide; lorsque l'éponge est imbibée de liquide, le courant cesse. L'explication de ce fait est facile, car, pendant que l'eau s'infiltre dans l'éponge, la surface préalablement sèche du platine se mouille et il se produit une adhérence entre celui-ci et le liquide : il y a donc électricité produite, et cette production durera tout le temps que de nouvelles surfaces se mouilleront.

Les courants de diaphragmes, découverts par Quincke (***) , ainsi

(*) BECQUEREL, D'un système de galvanométrie propre à rendre sensibles de très faibles quantités d'électricité et des courants électriques qui ont lieu dans les actions capillaires et dans les dissolutions. (*Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t. XXIV, p. 337.)

(**) WÜLLNER, Versuche über Elektricitätsentwickelung beim lösen von Salzen. (*Pogg. Ann.*, t. CVI, p. 454.)

(***) QUINCKE, Ueber eine neue Art elektrischer Ströme. (*Pogg. Ann.*, t. CVII, p. 4, et t. CX, p. 38.)

que les courants produits par le passage de l'eau par des tubes capillaires, observés d'abord par Henrici (*) et ensuite par Zöllner (**), sont entièrement de même nature et s'expliquent avec la même facilité.

On peut déjà voir, par cette revue des sources d'électricité, que c'est à un changement survenu dans l'énergie de l'action attractive que sont dus les phénomènes électriques. Cependant, pour pouvoir se former une conviction à cet égard, il est indispensable de l'appuyer sur de nouvelles expériences, c'est ce que je me suis efforcé de faire.

§ VIII.

Pour démontrer expérimentalement le principe que j'ai énoncé (p. 588), je montrerai que si, par un moyen mécanique, on vient à apporter un changement dans l'énergie de l'action attractive d'un corps, celui-ci devient électrique. Ensuite, je montrerai que quand de l'électricité se produit, c'est qu'on détruit une adhérence ou une attraction.

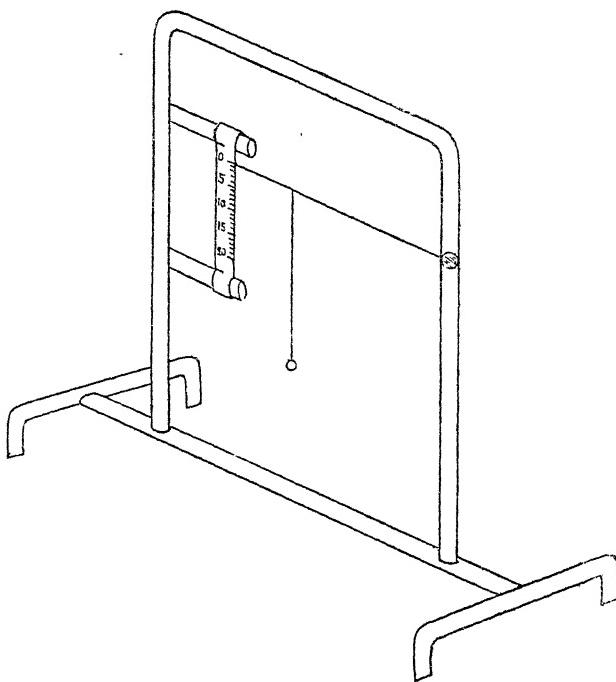
Dans les expériences que j'ai faites, j'ai dû toujours, ou bien constater l'existence d'une certaine quantité d'électricité, ou bien mesurer une certaine quantité d'électricité. J'ai construit, à cet effet, un petit appareil très sensible et très commode, que je vais faire connaître en premier lieu.

Sur un des côtés d'un cadre de verre, muni de pieds de façon qu'il puisse être placé verticalement, j'ai fixé horizontalement, par une de ses extrémités, un fil de verre aussi fin qu'il est possible d'en étirer à la lampe d'emailleur. L'extrémité libre de ce fil parcourt une échelle graduée arbitrairement en parties égales. Aux deux tiers environ de ce fil de verre, à partir du point d'attache, se trouve suspendue, au moyen d'un fil de cocon, une petite balle de moelle de sureau d'un millimètre et demi environ de diamètre. Le poids de cette petite balle fait fléchir l'aiguille de verre d'une certaine quantité, et l'on doit disposer les choses de manière que

(*) HENRICI, Kleine Versuche über elektrische Erscheinungen. (*Pogg. Ann.*, t. CXVII, p. 175.)

(**) ZÖLLNER, Ueber die durch stromendes Wasser erzeugten elektr. Strome. (*Pogg. Ann.*, t. CXLVIII, p. 640.)

l'extrémité libre du fil de verre soit alors au zéro de l'échelle, comme l'indique la figure. Cela fait, on place sur la balle de moelle de sureau un petit cavalier du poids de *un milligramme*. Sous l'influence de ce poids, le fil de verre fléchit d'un certain angle et son extrémité libre s'arrête devant une certaine division de l'échelle. Dans l'appareil que j'ai construit, un milligramme produisait une flexion mesurée par *quatre* divisions de l'échelle. Remplaçant ensuite le cavalier par un autre du poids de deux milligrammes, puis par un



de trois milligrammes, etc., et notant chaque fois le nombre de divisions parcourues par l'extrémité libre, on forme une table de laquelle on peut déduire, en milligrammes, la grandeur de l'effort exercé verticalement sur la balle de moelle de sureau chaque fois qu'on opérera une certaine traction sur celle-ci.

Ces efforts étant toujours très petits (5 milligrammes, au maximum, pour mon appareil) et le verre étant la substance qui jouit de l'élasticité la plus parfaite, on n'a pas de déformations permanentes à craindre, l'aiguille revient toujours au zéro quand une traction

vient à cesser, et les mêmes charges produisent toujours les mêmes effets, comme je m'en suis assuré d'ailleurs.

On peut donc dire qu'on se trouve en possession d'un petit dynamomètre de flexion, très précis et très sensible, puisque, dans l'appareil que j'ai construit, une charge de 1 milligramme se mesurerait par quatre divisions de l'échelle; et comme on peut encore juger très bien à l'œil d'un dixième de division, il en résulte que la sensibilité de l'instrument peut s'exprimer par $\frac{1}{40}$ de milligramme. Il est clair qu'on pourrait encore augmenter cette sensibilité dans de très grandes proportions, mais cela est inutile.

Cela posé, si l'on présente à la balle de moelle de sureau un corps quelconque *faiblement* électrisé, celui-ci attirera la balle à lui, et lorsqu'elle sera en contact avec le corps électrisé elle y adhérera avec une certaine force. Si la balle de sureau conduisait l'électricité, elle serait repoussée, comme on sait, par le corps électrisé qu'on lui fait toucher; mais comme ce n'est pas le cas, elle adhère à ce corps. Pour de très faibles quantités d'électricité, il est très probable, sinon certain, que la grandeur de l'adhérence est proportionnelle à l'épaisseur de la couche électrique; pour de fortes quantités d'électricité, il ne peut plus en être ainsi, cela va de soi. Quoi qu'il en soit, si l'on a en vue de mesurer des quantités *relatives* d'électricité, cet appareil peut encore servir même pour des quantités déjà notables d'électricité.

Si, la balle de moelle de sureau adhérant au corps électrisé, on abaisse celui-ci lentement, le fil de verre auquel la balle est suspendue fléchira jusqu'à ce que sa réaction élastique fasse équilibre à l'adhérence de la balle; à ce moment-là, si l'on continue à abaisser le corps électrisé, le fil de verre arrachera la balle de la surface du corps électrisé; on lit sur l'échelle graduée le nombre de divisions dont l'aiguille de verre s'est abaissée jusqu'au moment de revenir sur elle-même, et l'on peut exprimer ainsi, en milligrammes, la grandeur de l'adhérence due à l'électricité en chaque point du corps sur lequel on opère.

Il est inutile d'ajouter qu'après chaque détermination de ce genre, il faut enlever à la balle l'électricité que le corps avec lequel elle était en contact lui a communiquée.

On peut, au moyen de ce petit dynamomètre, répéter avec beaucoup de facilité toutes les expériences que Coulomb a faites avec sa balance de torsion.

§ IX.

Je passe maintenant à l'exposé des expériences que j'ai faites en vue de m'assurer si les changements de l'état électrique d'un corps sont subordonnés aux changements de l'attraction.

Ainsi que j'ai déjà eu l'occasion de le faire remarquer, je traiterai d'abord la question au point de vue général, puis je montrerai que la quantité d'électricité qui se développe à la surface d'un corps dépend bien de la grandeur de l'adhérence qu'on détruit.

Les moyens d'amener des changements dans les actions moléculaires d'un corps sont peu variés; ils sont même presque tous du domaine de la chimie. Il est bien évident, dès lors, que ce n'est pas à eux que l'on doit avoir recours pour résoudre le problème proposé, car on tournerait dans un cercle vicieux; il faut forcément que les changements dans l'attraction soient produits par des actions mécaniques que l'on peut diriger comme on veut. Un moyen très simple de réaliser de tels changements se trouve dans la tension d'une lame de caoutchouc. En effet, lorsqu'une lame de caoutchouc est dans son état naturel, c'est-à-dire sous l'influence d'aucune action mécanique extérieure, ses différentes molécules sont à une distance déterminée les unes des autres, entre autres, par la grandeur de l'attraction moléculaire; si l'on tend la lame de caoutchouc, les espaces intermoléculaires grandissent et, par conséquent, l'attraction étant une fonction de la distance des molécules, il devra y avoir des changements dans l'énergie actuelle de l'attraction: du reste, cette variation de l'état du caoutchouc est suffisamment indiquée par les variations de température qu'il éprouve lorsqu'il passe de l'état de tension à l'état naturel et inversement.

L'expérience démontre qu'un changement de l'état de tension du caoutchouc modifie profondément son état électrique. On peut s'assurer de la chose de différentes manières.

En premier lieu, si l'on tend fortement une lame de caoutchouc (*) vulcanisé dont l'excès de soufre a été enlevé au point de lui rendre à

(*) Les lames que j'ai employées avaient quatre dixièmes de millimètre d'épaisseur environ, dans leur état naturel: je les ai choisies si fines pour pouvoir mieux contrôler leur degré d'homogénéité.

peu près la demi-transparence du caoutchouc pur, et qu'on la frotte ensuite légèrement sur un morceau de drap, elle prend une quantité d'électricité assez considérable pour ne plus pouvoir être mesurée au moyen du dynamomètre électrique : l'adhérence de la balle de moelle de sureau ne peut pas être détruite par une traction de 15 milligrammes. Si l'on cesse ensuite de maintenir la lame tendue, la quantité d'électricité diminue et, lorsque la lame est revenue dans son état naturel, toute trace d'électricité a disparu. Ainsi l'anéantissement de l'état de tension du caoutchouc a eu pour suite la consommation d'une certaine quantité d'électricité. Si l'électrisation de la lame tendue était très forte à l'origine, si elle représentait, en d'autres termes, le maximum de la quantité d'électricité que la lame peut prendre, il y a un petit résidu d'électricité lorsque la lame est distendue. Mesuré au dynamomètre, il n'a jamais dépassé 2 milligrammes : il faut conclure de là que la quantité d'électricité qui se consomme, lorsque le caoutchouc rentre dans son état naturel, est intimement liée au changement d'attraction qui survient dans ces changements d'état.

Cette première expérience est déjà décisive ; en effet, si le changement de tension du caoutchouc était sans influence sur la quantité d'électricité, celle-ci aurait dû devenir plus sensible aux appareils lorsque le caoutchouc se trouvait dans son état naturel, puisqu'elle était alors répartie sur une surface moindre ; on s'en convainct facilement lorsque l'on considère que la surface du caoutchouc que j'ai employé devient à peu près sept fois plus petite quand l'état de tension cesse : l'électricité qui était primitivement répandue sur une surface d'une certaine étendue se trouve maintenant répandue sur une surface sept fois plus petite, son épaisseur aurait donc dû être septuplée. On doit donc admettre que le relâchement de la tension consomme de l'électricité.

Inversement, si l'on prend une lame de caoutchouc non tendue, parfaitement neutre, et si on la tend au maximum, on la trouve alors chargée d'une très petite quantité d'électricité. Cette quantité, mesurée au dynamomètre, a toujours été trouvée inférieure à 1 milligramme. On peut s'assurer très facilement du fait de la production d'une petite quantité d'électricité par la tension du caoutchouc, de la manière suivante. On place sur un plan de verre, ou sur tout autre corps isolant, quelques fragments de moelle de sureau d'un millimètre à peu

près de diamètre, puis on leur présente une lame de caoutchouc non tendue à l'effet de s'assurer que ni la moelle de sureau ni la lame ne se trouvent électrisées, les fragments de moelle n'adhérant pas au caoutchouc; si l'on tend ensuite le caoutchouc et qu'on le présente de nouveau aux fragments de moelle, ceux-ci y adhèrent avec une certaine force. Laisse-t-on revenir lentement le caoutchouc à son état de nulle tension, les fragments sont projetés au loin. Ceci est conforme à ce que nous avons vu dans la première expérience, car l'état électrique cesse avec l'état de tension du caoutchouc.

J'ai essayé de déterminer, à plusieurs reprises, le signe de l'électricité qui se développe par la tension du caoutchouc, mais j'ai échoué chaque fois, la quantité d'électricité qui se développe ainsi étant trop faible pour permettre une détermination exacte de sa nature. Ainsi, des fragments de moelle de sureau, électrisés très faiblement, positivement ou négativement, adhèrent quand même à certaines places du caoutchouc tendu : cela doit être si la quantité d'électricité dont on a chargé la moelle de sureau n'est pas précisément égale à celle qui se développe par la tension. Quoi qu'il en soit, il est probable que l'on a affaire à de l'électricité positive; voici ce qui tend à le montrer :

Lorsque l'on électrise, par frottement sur de la laine, une surface A de caoutchouc non tendu, elle prend l'électricité négative, comme on sait; si on la tend ensuite, cette surface A deviendra nA ; et la quantité d'électricité aura une épaisseur n fois plus faible en chaque point, *si l'on admet que la tension n'a aucune influence sur la nature de l'électricité*. Or, on constate au moyen du dynamomètre que la quantité d'électricité que l'on a communiquée au caoutchouc non tendu diminue dans des proportions beaucoup plus fortes que $1 : \frac{1}{n}$; *dans certaines conditions, elle devient même tout à fait insensible*. On doit donc conclure que la tension donne au caoutchouc une électricité de signe contraire à celle qu'il prend par le frottement, soit donc de l'électricité positive.

Si l'on admet, d'après ce qui précède, que c'est de l'électricité positive qui se développe par la tension d'une lame de caoutchouc, on doit se demander où va l'électricité négative qui doit prendre naissance en même temps, du moins d'après les idées généralement reçues. Cette question reste sans réponse. Dans la première expérience, on a affaire à quelque chose d'analogique, car l'électricité qu'on

a communiquée à du caoutchouc tendu disparaît sans être neutralisée par une quantité égale d'électricité de signe contraire, le retour du caoutchouc à son état naturel n'engendrant pas d'électricité. Il serait prématué de conclure de ces seuls faits que la loi que Wilcke a énoncée concernant la production simultanée des deux électricités n'est pas si générale qu'on l'a cru; mais on sait qu'on a déjà signalé des exceptions à cette loi; ainsi Riess (*) rapporte que, d'après Bergmann, il ne se produirait que de l'électricité positive quand on frotte l'une contre l'autre deux plumes d'oie dont on n'a pas enlevé l'épiderme. D'autre part, Faraday (**) trouva que deux bandes de flanelle frottées en croix, l'une sur l'autre, prenaient souvent toutes deux l'électricité négative.

Il est donc démontré qu'un changement dans l'état de tension d'une lame de caoutchouc est accompagné de changements dans son état électrique.

Avant d'abandonner ce sujet, je ferai encore remarquer que des phénomènes analogues ont déjà été observés par Lippmann (***) qui fait connaître, entre autres, dans son remarquable mémoire, qu'il se développe un courant galvanique toutes les fois que la surface d'une portion de mercure, qui se trouve en contact avec de l'eau, acidulée au moyen de quelques gouttes d'acide sulfurique, subit un changement quelconque dans sa forme. Ce courant galvanique marche du mercure à l'eau quand la surface du mercure grandit. On voit que, *mutatis mutandis*, ce fait est du même ordre que ceux que je viens de rapporter.

§ X.

Un autre moyen d'amener des changements dans l'énergie attractive se trouve dans la dissolution des corps dans des liquides. Il est bien entendu qu'il ne s'agira ici que de dissolutions qui ne sont accompagnées d'aucune action chimique.

Becquerel et Wüllner ont déjà montré, comme j'ai eu l'occasion

(*) RIESS, Die Lehre von der Reibungselektricität, t. II, p. 361.

(**) FARADAY, Experiment. research, p. 2142.

(***) G. LIPPmann, Beziehungen zwischen den capillaren und elektrischen Erscheinungen. (*Pogg. Ann.*, t. CXLIX, pp. 546 et sqq.)

de le dire, que la dissolution des sels dans l'eau était accompagnée d'un courant galvanique marchant de l'eau vers le sel dans l'électrode. Or, d'après le principe que j'ai énoncé, il doit aussi se produire de l'électricité statique pendant le phénomène de la dissolution; il devenait donc intéressant de vérifier le fait.

Les sels soumis à l'expérience étaient le chlorure de sodium, le sulfate de cuivre et le nitrate de potassium. Ce choix est motivé par les différences qui existent entre leurs coefficients de solubilité; il s'agissait, en effet, de vérifier si la rapidité de la dissolution avait une influence sur le phénomène électrique. Voici comment l'expérience s'est faite : J'ai taillé, de chacun de ces sels, un petit cylindre à base de cercle de 5 millimètres de rayon et de 25 millimètres de haut. Après avoir placé sur l'un des cercles de base du cylindre une lame de platine, j'ai revêtu toute la surface du sel de cire à cacheter, excepté la surface de l'autre cercle de base. Deux petites tiges en verre, fixées normalement au cylindre, permettaient de le suspendre sur la surface de l'eau contenue dans un vase, tandis que les tiges de verre s'appuyaient sur les bords du vase. La lame de platine qui terminait le cylindre n'a d'autre but que d'empêcher le contact direct de la balle du dynamomètre avec le sel, ainsi qu'on va le voir.

Le liquide qui se trouve dans le vase est en communication avec le sol, au moyen d'un fil conducteur. Le cylindre de sel, ainsi placé par l'une de ses extrémités à la surface du liquide, se dissout et l'autre extrémité se charge d'électricité; il suffit, pour le constater, d'approcher le vase, portant le sel, du dynamomètre électrique et l'on voit la balle s'élancer vers la lame de platine.

Le chlorure de sodium accuse le moins d'électricité : quand le liquide est chaud, l'électrisation ne paraît pas plus forte. Il en est tout autrement du sulfate de cuivre : ici la quantité d'électricité produite est plus grande et elle croît notablement avec la température de l'eau dans laquelle le sel se dissout, c'est-à-dire qu'elle augmente avec la vitesse de dissolution. Les résultats obtenus ont été les suivants :

Température.	Adhérence électrique.	
	Milligr.	Milligr.
10°	de 0.65	à 0.08
28°	de 0.18	à 0.25
35°	de 0.50	à 0.70

On voit que la quantité d'électricité augmente rapidement avec la température; au delà de 40 à 45°, les résultats ne sont plus du tout concordants, si ce n'est pour montrer que la quantité d'électricité diminue au lieu de croître, au point qu'à 60° il n'en existe plus que des vestiges. La raison de ce phénomène se trouve uniquement dans la production des vapeurs d'eau qui deviennent très abondantes à 60°, et qui sont cause que l'électricité développée se perd.

Les nombres qui expriment comment la quantité d'électricité produite augmente avec la température ne suivent pas les variations de solubilité du sel, comme on le voit facilement; c'est que la chaleur seule exerce déjà une action sur l'électrisation du sel, ainsi que je m'en suis aperçu. Si l'on remplace, en effet, l'eau du vase par du mercure chauffé afin d'éliminer la dissolution, les autres dispositions restant d'ailleurs les mêmes, on constate la production d'une certaine quantité d'électricité. Les mesures faites n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants; il est inutile, par conséquent, de les produire. J'ajouterais même qu'ils sont découvrir la raison pour laquelle les mesures faites pendant la dissolution du sel à différentes températures n'ont pas toujours été irréprochables; aussi les nombres que j'ai consignés dans le petit tableau précédent ont plutôt pour objet de démontrer que la quantité d'électricité augmente avec la rapidité de la dissolution, que de traduire le degré de cette augmentation d'électricité.

Le nitrate de potassium présente les mêmes phénomènes que le sulfate de cuivre : à 16°, il donne une quantité d'électricité mesurée par 0^{mgr}08 à 0^{mgr}25. Chauffé sur du mercure, il s'électrise plus fortement que le sulfate de cuivre et les résultats qu'il donne sont plus concordants; ainsi :

	Milligr.
à 38° l'électricité était mesurée par	0.25
à 60° — — —	0.75

la température extérieure étant 16°. La concordance plus grande que j'ai observée dans les mesures faites au moyen de nitrate de potassium, provient peut-être de ce que ce sel avait été fondu, tandis que le sulfate de cuivre renfermait toute son eau de cristallisation.

Ce qui précède suffit, je pense, pour établir que le phénomène de

dissolution est accompagné de la production d'une certaine quantité d'électricité qui augmente avec la rapidité de la dissolution.

§ XI.

Nous allons maintenant voir que, quand on sépare deux corps qui se trouvaient au contact, la quantité d'électricité produite est d'autant plus grande que les deux corps adhéraient plus fortement l'un à l'autre, et qu'elle devient nulle quand l'adhérence disparaît, bien qu'il puisse encore y avoir contact.

Dessaaignes (*) fit connaître, il y a déjà longtemps, que si l'on plonge une baguette de verre dans du mercure, elle en sort électrisée. Il attribua la production de l'électricité au frottement du verre contre la surface du mercure. Cependant, j'ai déjà fait remarquer que le frottement était entièrement étranger au phénomène ; on s'en assure facilement en couvrant la surface du mercure d'une mince couche de poudre de lycopode ; si l'on plonge alors la baguette de verre dans le mercure, on voit la poudre de lycopode pénétrer tout entière dans le mercure, comme si elle formait une peau solide à sa surface ; on ne peut donc plus dire qu'il y a eu frottement du verre contre la surface du mercure : il y a simplement mise en contact du verre avec le mercure, puis séparation. On peut, dès lors, donner à l'expérience une forme permettant d'en observer mieux les différentes phases. A cet effet, j'ai remplacé la baguette de verre par une plaque de verre que j'appliquais à la surface du mercure pour l'en arracher ensuite. Il devient facile, dans ces conditions, de mesurer la grandeur de l'adhérence du verre au mercure et de chercher si la quantité d'électricité produite dépend de la grandeur de cette adhérence, chose que Dessaaignes n'a pas examinée.

L'adhérence de la plaque de verre a été déterminée au moyen de la balance par la méthode ordinaire : la plaque de verre était suspendue à l'un des plateaux de la balance, puis amenée en contact avec le mercure ; on ajoutait ensuite des poids dans l'autre plateau, jusqu'à ce qu'elle fût arrachée du mercure.

On peut faire varier l'adhérence du verre au mercure de deux

(*) *Loc. cit.*

manières différentes : ou bien en faisant varier la température, ou bien en altérant les surfaces en contact. Voyons d'abord quels résultats donnent les variations de température. Les limites de température entre lesquelles je me suis placé étaient 15° et 50°; la température de l'air ambiant a toujours été inférieure à 15°. J'ai agi ainsi pour être certain qu'il n'y ait pas de condensation d'eau à la surface du mercure.

J'ai déterminé, en premier lieu, l'adhérence de la plaque de verre au mercure à différentes températures, puis, au moyen du dynamomètre électrique, la quantité d'électricité dont la plaque se couvre aux mêmes températures, lorsqu'on l'arrache de la surface du mercure. J'ai consigné les résultats obtenus dans le tableau suivant; je ferai remarquer encore que les nombres qui expriment l'adhérence du verre au mercure sont des moyennes de plusieurs déterminations, qui différaient entre elles d'environ un demi-gramme. Quelque soin qu'on prenne, il n'est pas possible d'atteindre à une exactitude plus grande; toutefois il est clair que les erreurs dont ces déterminations sont entachées n'ont aucune influence sur les conclusions à tirer des expériences, puisqu'il s'agit seulement de montrer que la quantité d'électricité qui se développe sur le verre, lorsqu'on l'arrache de la surface du mercure, diminue quand l'adhérence faiblit, sans déterminer la grandeur absolue de ces variations. Les résultats obtenus lors de la détermination de la quantité d'électricité ont été très satisfaisants.

Températures.	Adhérence du mercure au verre.	Adhérence due à l'électricité.
15	10gr5	0gr00075
30	9.4	0.00045
40	9.0	0.00038
25	8.0	0.00025

La plaque de verre mesurait 587 millimètres carrés.

On voit que la quantité d'électricité développée sur le verre diminue, en effet, quand l'adhérence faiblit.

On constate la même chose quand on diminue l'adhérence du verre au mercure en altérant la surface de celui-ci. Ainsi, en soufflant à la surface du mercure, on trouve qu'il faut faire seulement un

effort de 8^{er}5 pour en arracher la plaque de verre, et la quantité d'électricité qui se développe alors n'est plus représentée que par 0^r00012. Il en résulte que, *si la quantité d'électricité produite est moindre, c'est surtout parce que l'humidité empêche l'adhérence des corps que l'on frotte les uns contre les autres.*

Enfin, si l'on saupoudre la surface du mercure au moyen d'un peu de lycopode, en ayant soin d'en enlever autant que possible pour qu'il ne reste qu'une couche de poudre excessivement fine et discontinue, l'adhérence du verre au mercure *est nulle et il ne se développe aucune trace d'électricité par l'enlèvement du verre.*

J'ai mentionné plus haut l'expérience de Gray, qui fit voir qu'en enlevant du soufre d'un creuset dans lequel il avait été préalablement fondu, il se développait de l'électricité à la surface du creuset et du soufre; ici encore l'adhérence que l'on détruit est seule cause de la production de l'électricité; voici comment on peut s'en assurer:

Si, dans des verres de montre chauffés, on coule des alliages fusibles, ceux-ci adhèrent plus ou moins au verre après refroidissement, selon leur nature; on peut donc se servir de ces faits pour vérifier l'exactitude du principe que j'émets..

L'alliage de Lipowitz coulé dans un verre de montre adhère à la surface de celui-ci, au point que souvent il reste des plaques de métal sur le verre après l'arrachement; aussi la quantité d'électricité développée est telle qu'on ne peut plus la mesurer au moyen de mon dynamomètre. Saupoudre-t-on de lycopode le verre de montre, avant de couler le métal, l'adhérence de celui-ci au verre est nulle et il ne se produit pas d'électricité.

L'alliage de Wood adhère moins au verre que l'alliage de Lipowitz; il suffit d'un effort d'environ 1 kilogramme pour l'en détacher et le verre se trouve électrisé de manière que le dynamomètre accuse une quantité d'électricité mesurée par 6^{er}75 à 7^{er}25 en chaque point.

Enfin les alliages de Rose et de Darcet adhèrent encore moins au verre que l'alliage de Wood: le premier se détache par un effort inférieur à 300 grammes et le second par un effort inférieur à 400 grammes; les quantités d'électricité développées sont respectivement mesurées par 5^{er}50 et 2^{er}50.

Quand ces alliages se figent, on voit très souvent se produire des places où le métal ne fait plus miroir sous le verre, mais où il est mat à cause d'un commencement de cristallisation; en ces places, la

quantité d'électricité engendrée par l'arrachement est beaucoup plus faible que là où le métal brillait sous le verre, ce qui est entièrement conforme à ce que nous venons d'examiner.

J'ai expérimenté encore sur un grand nombre de substances, telles que l'étain, la stéarine, le nitrate de potassium, la paraffine, le chlorate de potassium et une quantité de sels facilement fusibles, et chaque fois la quantité d'électricité était d'autant plus forte que l'adhérence au verre était plus grande.

Avant de terminer, je ferai remarquer que si l'on brise un objet quelconque, on détruit aussi une adhérence, et l'on est en droit de s'attendre à voir se développer une certaine quantité d'électricité. Il n'en est pas toujours ainsi. Si l'on brise du verre, de la cire à cacheter, du caoutchouc, on observe souvent, à la vérité, une quantité d'électricité plus ou moins grande; mais ce n'est pas général. Quand on brise des corps conducteurs de l'électricité, en les tenant isolés bien entendu, on n'observe jamais la moindre trace d'électricité. Ces faits sont faciles à interpréter et ne constituent pas des exceptions à mon principe. En effet, quand on brise un corps homogène, les fragments étant de même nature, il n'y a pas de raison pour que l'électricité positive ou négative se répande plutôt à la surface d'un des fragments qu'à la surface de l'autre, on doit admettre, au contraire, que chaque fragment prend une quantité égale des deux électricités, qui se recomposent avec d'autant plus de facilité que le corps est meilleur conducteur. Il n'est donc pas étonnant qu'on ne puisse observer aucune électricité quand on brise des métaux, tandis qu'on en observe quand on brise des corps non conducteurs de l'électricité.

On peut donc conclure, je crois, que l'électricité est due à toute destruction d'attraction ou tout au moins qu'elle l'accompagne.

Si l'on regarde cette conclusion comme démontrée, les phénomènes d'induction électrique par les aimants trouvent également une interprétation facile et n'apparaissent que comme cas particuliers des faits généraux décrits précédemment. En effet, lorsqu'une armature de fer se trouve en contact avec les pôles d'un aimant, la force magnétique de celui-ci trouve un objet sur lequel elle peut s'exercer; vient-on à arracher l'armature des pôles de l'aimant, cette force ne peut plus s'exercer avec la même énergie, et il ne doit pas

être surprenant dès lors qu'on observe des courants électriques, soit dans l'armature, soit dans l'aimant. Il est inutile d'ajouter que les phénomènes d'induction par les courants présentent un cas semblable au premier : deux courants parallèles s'attirent ou se repoussent selon qu'ils marchent dans le même sens ou en sens inverse. Si l'on éloigne de force l'un des courants de celui qui l'attirait, il se développe un courant induit qui marche en sens contraire et vice versa. Ici encore la destruction d'une force attractive est accompagnée de la production d'un courant.

Enfin, qu'il me soit permis, pour terminer, d'appeler encore l'attention sur un fait particulier. Je viens de montrer que la production de l'électricité était subordonnée à la destruction de l'activité de l'attraction. Or, *d'après le principe de réciprocité*, on doit admettre que l'électricité elle-même peut diminuer ou même annuler l'attraction dans certaines conditions. D'après cette remarque, on pourrait se rendre très simplement compte de la manière dont l'électricité combat l'incrustation des chaudières à vapeur. On sait que M. Weeb (*) construisit, en 1864, un appareil pour empêcher l'incrustation et qui produisit une sensation profonde. En principe, l'appareil de Weeb, aussi bien que tous ceux qu'on a inventés par la suite, permet aux parois de la chaudière de se charger d'une certaine quantité d'électricité, tant que la conductibilité électrique est parfaite dans la chaudière : les dépôts qui proviennent de l'évaporation de l'eau ne se fixent plus contre les parois de la chaudière, mais restent à l'état de boues faciles à enlever. Pour rattacher ce fait aux précédents, il suffit d'observer que le détachement *mécanique* des dépôts des parois de la chaudière serait accompagné de production d'électricité. Réciproquement, si l'on dépense de l'électricité, l'adhérence des dépôts aux parois de la chaudière ne se fait plus. On voit donc que nous n'avons affaire, somme toute, qu'à un phénomène semblable en tous points aux phénomènes électrolytiques.

(*) *Revue universelle des Mines*, etc., par M. C. DE CUYPER, t. XXV et XXVI, année 1869, p 515.

Sur l'écoulement du mercure par les tubes capillaires et les phénomènes électriques qui l'accompagnent.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 2^e sér., t. XLII, pp. 333-370, n° 8, 1876.)

J'ai montré, dans un mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter dernièrement à l'Académie (*), que les diverses sources d'électricité, telles que le frottement, l'action chimique, l'induction magnétique, etc., si disparates en apparence, n'étaient que des manières d'être différentes d'un même procédé physique.

Ainsi qu'on se le rappelle, le principe d'où découle ce procédé est le suivant :

Tout changement dans l'énergie attractive est accompagné d'un changement dans l'état électrique des corps.

Je n'ai pu, jusqu'alors, entrer dans les détails nécessaires pour que l'on puisse acquérir une notion complète de la nature de ce principe; désirant prendre date, j'ai dû me borner à l'énoncer seulement; l'étude des faits qui le démontrent n'étant pas complétée, les développements dont je l'ai accompagné ne pouvaient avoir pour objet que d'en montrer le plus ou moins de plausibilité. Du reste, on ne pourra être définitivement fixé sur sa valeur que lorsque les conséquences auxquelles il conduit auront été vérifiées expérimentalement.

J'ai dirigé actuellement mes recherches vers l'étude des phénomènes électriques qui accompagnent l'écoulement du mercure par

(*) Sur le développement de l'électricité statique. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 2^e série, t. XLI, p. 1024, 1876,)

des tubes capillaires, en vue de vérifier une des conséquences de mon principe.

Ce mémoire faisant suite au précédent, comme je viens de le dire, il me sera permis, je pense, de toucher, aussi brièvement que possible, un point de mon dernier travail avant d'aborder l'exposé de mes expériences actuelles.

Je ne suis entré que dans bien peu de détails dans mon dernier mémoire, en ce qui concerne la question des deux électricités, ou mieux, de cette différence qui existe dans les propriétés de l'électricité et que l'on a interprétée en admettant l'existence, soit de deux électricités différentes, soit d'une seule électricité. Pour combler cette lacune, reportons-nous à la célèbre expérience de Volta.

J'ai montré, dans mon précédent mémoire, que ce n'était pas pendant le contact que les plaques se chargeaient d'électricité, mais bien lors de leur séparation : c'est l'effort que l'on doit faire pour les séparer qui est transformé en électricité. Dès lors, tout est conforme au principe que j'énonce, car, quand on met les plaques en contact, elles adhèrent et, pour les séparer, il faut faire un certain travail qui se transforme en électricité.

Mais cette quantité d'électricité, qui devient sensible et que l'on peut mesurer, est-elle la quantité totale qui prend naissance par l'arrachement des plaques? En d'autres termes, est-il possible de se servir de cette expérience pour déterminer la valeur du travail dépensé et de l'électricité produite?

L'expérience montre elle-même qu'il n'en est rien : on sait, en effet, que si l'on sépare deux plaques d'un même métal, deux plaques de cuivre, par exemple, après les avoir mises en contact, toutes deux étant dans les mêmes conditions physiques, à la même température, dans le même état de surface et de mêmes dimensions, on n'observe pas le moindre vestige d'électricité. Est-ce à dire qu'il ne s'en produit pas? En aucune façon. A cause même de l'égalité absolue de toutes les conditions physiques des deux plaques, il n'y a pas de motifs pour qu'il y ait transport de l'électricité positive plutôt sur une plaque que sur l'autre; chacune prendra, dès lors, la même quantité *des deux électricités*, et ces deux dernières, à cause du pouvoir conducteur des plaques métalliques, se neutraliseront mutuellement. Cette neutralisation étant toujours accompagnée de phénomènes calorifiques, *les deux plaques s'échaufferont*.

Par conséquent, dans le cas d'identité des plaques conductrices, ce n'est pas de l'électricité que l'on constatera après le contact, mais de la chaleur. Un seul contact, suivi d'une seule séparation, ne peut pas produire une quantité de chaleur suffisante pour être constatée par les moyens dont on dispose aujourd'hui; il est facile de s'en assurer: si l'on suppose, en effet, une plaque de cuivre carrée de 0^m100 de côté et 0^m001 d'épaisseur, soit donc d'un poids de 89 grammes environ, et que l'effort nécessaire pour opérer la séparation d'avec une autre plaque identique, soit 50 grammes, pendant une course de 0^m0001, ce qui représente une forte exagération, on ne pourrait arriver qu'à une augmentation de température marquée par 0 000,000,001,08, la chaleur spécifique du cuivre étant 0,0954 et l'équivalent calorifique du travail $\frac{4}{424}$; inutile de répéter qu'il serait impossible de mesurer cette augmentation de température.

Il y a cependant un moyen de vérifier le fait. J'ai montré que sous le rapport de la génération de l'électricité on devait considérer le frottement comme un *arrachement continu* de deux corps en contact. Or si l'on frotte deux plaques de cuivre de même surface l'une contre l'autre, on n'engendre pas d'électricité; ce fait est la conséquence du résultat négatif que l'on obtient quand on veut s'assurer si par simple arrachement ces plaques peuvent produire de l'électricité. Mais, s'il n'y a pas d'électricité produite par le frottement, il y a au contraire de la chaleur produite: d'après mon principe, *cette chaleur proviendrait de la neutralisation continue de l'électricité pendant le frottement des plaques*. Il résulte donc de ce principe que la chaleur qui se produit pendant le frottement de deux corps est la conséquence d'un phénomène électrique précédent. Le travail détruit se transforme en électricité et celle-ci en chaleur: ainsi s'expliquerait, d'une manière très simple, non seulement comment il se fait que le frottement engendre de l'électricité, mais même de la chaleur.

Le fait que j'énonce ici me semble grave; on voudra donc bien me permettre d'entrer encore dans quelques détails en ce qui le concerne.

En premier lieu, s'il est vrai que la chaleur produite par le frottement de deux corps l'un contre l'autre est le résultat de la neutralisation de l'électricité produite au préalable, il faut qu'il existe une relation très simple entre la quantité d'électricité et la quantité de

chaleur produite : ainsi, si la quantité de chaleur est grande, la quantité d'électricité devra être faible ; si, au contraire, la quantité de chaleur est faible, la quantité d'électricité devra être grande, de telle façon que la somme des valeurs d'équivalence de ces deux quantités soit égale dans tous les cas au travail dépensé. Eh bien, on a observé depuis longtemps que lorsque le plateau d'une machine électrique s'échauffe, la quantité d'électricité est faible ou nulle, *selon le degré d'échauffement*; inversement, on obtient le plus d'électricité quand le plateau reste froid.

En second lieu, si l'on dissout un métal dans un acide, il se produit de l'électricité, et ceci est conforme à mon principe, comme je l'ai montré : lorsque cette électricité ne peut pas sortir du vase dans lequel elle prend naissance, elle se neutralise dans le vase même avec dégagement de chaleur ; si, au contraire, on enlève cette électricité, l'échauffement produit dans la pile est moindre; on est autorisé à dire, je crois, qu'il serait nul si l'on pouvait amener l'électricité à se neutraliser *entièrement hors de la pile*. Ainsi se trouve démontré ce fait expérimental découvert par Faraday, à savoir que la chaleur engendrée dans une pile n'est pas une action secondaire de l'électricité, mais l'équivalent du courant anéanti. Il est clair que ce qui se dit des actions chimiques qui se passent dans les piles, peut s'appliquer également à toutes les actions chimiques; il suit de là que, de même que la production de chaleur par le frottement est la conséquence d'un phénomène électrique, de même la mise en liberté de chaleur dans les combinaisons chimiques n'est probablement due qu'à un phénomène électrique.

Revenons maintenant au point qui nous occupe.

Si, au lieu de séparer l'un de l'autre deux corps conducteurs de même nature, on agit sur deux corps non conducteurs de même nature, on constatera la production d'une certaine quantité d'électricité (*), et même aussi dans le cas où les deux corps seraient conducteurs, s'il existe entre eux une différence de température.

Il résulte de ce qui précède que, lorsque les conditions physiques des corps ne sont pas les mêmes, la séparation des corps entraîne la production d'une certaine quantité d'électricité qui n'est pas la somme

(*) Voir RIES, Die Lehre der Reibungselectricität, t. II, pp. 400-404.

totale de celle développée, mais seulement le résidu d'une neutralisation partielle ; quand les corps sont conducteurs, la neutralisation est totale et de la chaleur sera engendrée.

Je passe maintenant à l'exposé des recherches que j'ai faites pour éviter une des conséquences de mon principe.

Supposons que nous possédions un certain volume d'un liquide homogène, volume que je supposerai sphérique; toutes les molécules placées à une distance de la surface du liquide plus grande que le rayon de leur sphère d'action seront en équilibre sous l'action des molécules entourantes; celles placées à la surface, au contraire, ne sont attirées par les voisines que vers l'intérieur du liquide. On peut donc dire, pour abréger le discours, que l'activité attractive est égale en tous sens pour les molécules de la profondeur et inégale pour celles de la surface; or, si la surface du liquide augmente au delà d'une certaine limite marquée par la tension superficielle maxima qu'il peut subir, des molécules de la profondeur devront passer à la surface et il en résultera un changement dans l'équilibre moléculaire : ce changement peut être assimilé à une augmentation ou à une diminution d'adhésion; il doit donc, d'après mon principe, être accompagné de phénomènes électriques. Toutefois il est visible que l'on ne peut pas confondre entièrement le cas actuel, où un seul et même corps diminue d'adhérence, au cas où la diminution se produit par la division d'un corps en un ou plusieurs autres. Les phénomènes calorifiques qui accompagnent le dégagement d'électricité peuvent être très compliqués; c'est ce que des recherches ultérieures nous montreront.

On peut cependant dire qu'en général *à tout changement de la surface d'un corps, la quantité pondérale de celui-ci restant la même, correspond un changement dans son état électrique.*

Telle est la thèse que j'avais consignée dans un paquet cacheté dont l'Académie a bien voulu accepter le dépôt le 10 février dernier et qu'elle a ouvert à ma prière, dans sa séance du mois de mai. On sait que M. Van der Mensbrugge est arrivé exactement au même résultat en partant, cependant, de considérations bien différentes.

On peut vérifier expérimentalement cette thèse d'un grand nombre de manières. Pour le moment, je ferai connaître les observations que j'ai faites pendant l'écoulement du mercure par un tube capillaire.

Si l'on fait couler du mercure par un tube capillaire assez fin, il sera débité par gouttes. Depuis l'origine de la formation de chaque goutte jusqu'au moment où elle se détache du tube, sa surface va en augmentant; cette dilatation doit être accompagnée de phénomènes électriques.

En variant de différentes manières les conditions de l'expérience, j'ai pu voir que nos connaissances sur l'écoulement des liquides par des tubes capillaires, laissaient à désirer en quelques points. Je n'ai pu obtenir quelques-uns des résultats annoncés par les physiciens qui se sont occupés de cette question, et, d'un autre côté, je me suis assuré que quelques facteurs, importants cependant, avaient passé inaperçus; les recherches présentes ont donc un double but : elles montreront, d'une part, que la formation des gouttes de mercure est en corrélation intime avec les phénomènes électriques et, d'autre part, elles contribueront à compléter l'étude de l'écoulement des liquides par les tubes capillaires.

Dans un mémoire très savant qui a paru en 1872, M. E. Duclaux (*) a fait l'historique complet des travaux entrepris sur l'écoulement des liquides par les tubes capillaires; il me sera permis, je crois, en vue d'abréger ce mémoire, de renvoyer, pour ce qui concerne cette partie, au travail de ce physicien.

Il résulte des travaux tant théoriques qu'expérimentaux qui ont été faits sur la matière, que l'équation du mouvement d'un liquide dans un tube cylindrique doit être exprimée par

$$gH \frac{\pi D^2}{4} = \pi DL(AV + BV^2), \quad (1)$$

L étant la longueur du tube, D son diamètre, H la pression évaluée en colonne du même liquide sur l'unité de surface, g l'intensité de la pesanteur, V la vitesse et A et B deux constantes.

L'expérience ne vérifie pas cette formule d'une manière satisfaisante : c'est ainsi que pour des tubes larges les forces retardatrices paraissent proportionnelles au carré de la vitesse, tandis que pour des

(*) E. DUCLAUX, Recherches sur les lois des mouvements des liquides dans les espaces capillaires. (*Ann. de chim. et de phys.*, 4, t. XXV, pp. 435-501.)

tubes plus étroits elles sont proportionnelles à la première puissance de la vitesse.

L'équation (1) devient, d'après Girard (*) :

$$AV = \frac{gDH}{4L},$$

tandis que d'après Poiseuille (**) on aurait

$$V = pH \frac{D^2}{L};$$

on le voit, l'accord entre ces formules n'existe pas.

La formule de Girard s'obtient en supposant que le liquide coule dans le tube de façon que la vitesse de ses particules soit constante dans une même section droite du tube. En effet, dans ce cas, les forces retardatrices se produisent uniquement au contact de la paroi solide et doivent être proportionnelles à sa surface πDL , les forces accélératrices seront exprimées par

$$gH \frac{\pi D^2}{4};$$

done

$$gH \frac{\pi D^2}{4} = \pi DL \cdot AV \quad \text{et} \quad V = C \frac{DH}{L}.$$

La formule de Poiseuille peut s'obtenir, au contraire, comme Boussinesq l'a montré (***) en admettant que la vitesse du liquide soit nulle au contact de la paroi et qu'elle augmente à mesure qu'on se rapproche de l'axe du tube.

(*) GIRARD, Mémoire sur l'écoulement linéaire de diverses substances par des tubes capillaires. (*Mém. de l'Acad. des sciences de Paris*, t. I, 1818, p. 187.)

(**) POISEUILLE, Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans des tubes de très petit diamètre (*Idem [Savants étrangers]*, t. IX, p. 433).

(***) BOUSSINESQ, De l'influence des frottements dans les mouvements réguliers des fluides. (*Mém. de l'Acad. des sciences de Paris [Savants étrangers]*, 1868.)

Il suit de là que la formule de Poiseuille sera mieux vérifiée pour des liquides qui mouillent les parois du tube, tandis que celle de Girard s'appliquera de préférence aux liquides qui ne jouissent pas de cette propriété.

Quoi qu'il en soit, les déterminations que j'ai faites montrent que les vitesses d'écoulement du mercure par des tubes capillaires de verre ne suivent pas non plus, d'une manière satisfaisante, les lois traduites par la formule

$$V = C \frac{DH}{L};$$

d'autres résistances que le frottement doivent encore venir en ligne de compte; ensuite la méthode expérimentale suivie pour déterminer V ne me paraît pas heureusement choisie.

Excepté Hagen, tous les physiciens qui ont mesuré V ont opéré en déterminant le *volume* de liquide écoulé dans une unité de temps. Je crois que c'est une faute : la mesure rigoureuse d'un volume est chose très difficile; on ne doit y avoir recours que lorsqu'on y est absolument constraint. Ensuite on complique singulièrement le problème lorsqu'on étudie l'influence de la température sur la vitesse d'écoulement. Il est en effet visible, à priori, que cette méthode ne permet pas de saisir facilement les relations qui peuvent exister entre l'augmentation de la vitesse d'écoulement des liquides par l'action de la chaleur et leur dilatation. Pour ces motifs, j'ai déterminé *par pesées* la quantité de mercure écoulé dans l'unité de temps.

Comme je viens de le dire, j'ai entrepris ces expériences pour connaître l'influence de quelques facteurs sur la vitesse d'écoulement du mercure par des tubes capillaires. Les facteurs non encore pris en considération jusque maintenant sont :

- 1° La nature du milieu dans lequel se fait l'écoulement;
- 2° L'électricité.

Ensuite deux facteurs peu étudiés ou sur lesquels existent des données contradictoires, qui sont :

- a. L'influence de la surface capillaire;
- b. L'influence de la température.

Il y a peut-être encore d'autres causes qui modifient la vitesse d'écoulement; c'est ce que des recherches ultérieures pourront établir.

Ayant dû modifier les formes des appareils pour chacun de ces cas, je les ferai connaître à mesure que j'avancerai et je commencerai par l'étude de l'influence de la température.

Influence de la température.

De tous les physiciens qui se sont occupés de cette question, Girard est le seul qui ait fait des expériences pour connaitre comment la vitesse d'écoulement du mercure varie avec la température; il est arrivé à un résultat très inattendu, à savoir que le volume de mercure écoulé dans une unité de temps serait indépendant de la température, tandis que pour les autres liquides le contraire pourrait être observé (*). Or, si l'on considère qu'à une température supérieure le mercure a une densité moindre qu'à une basse température, on doit en conclure que la quantité pondérale de mercure écoulé va *diminuant* quand la température augmente. Il est vrai que Girard admet que la température contribue seulement à diminuer l'adhérence des liquides aux parois du tube, et comme le mercure n'adhère pas au verre à la température ordinaire (selon Girard), puisqu'il ne le mouille pas, il ne serait pas étonnant que l'influence de la chaleur ne fût pas sensible. Il est visible, à priori, qu'il ne peut pas en être ainsi, car, s'il est vrai que le mercure ne mouille pas le verre, il est pourtant vrai qu'il y adhère avec une certaine énergie. Girard montre cependant que le volume de mercure qui demande 80'' de temps pour s'écouler à 65° C. en demande également 80 à 14°. J'ai donc cru qu'il serait intéressant de vérifier ce fait étrange.

A cet effet, je me suis servi d'un appareil composé d'un tube capillaire en verre à parois très minces, afin qu'il puisse facilement se mettre en équilibre de température avec le milieu dans lequel il se trouve. Ce tube était placé dans l'axe d'une petite auge en fer-blanc, remplie d'huile, que l'on pouvait chauffer sur toute sa longueur au moyen de lampes. Le mercure était contenu dans un réservoir en verre, placé à une certaine hauteur en dehors du bain d'huile et communiquant avec le tube capillaire au moyen d'un tube muni d'un robinet en verre. Le mercure du réservoir n'était pas

(*) GIRARD, *loc. cit.*, pp. 240-244.

chauffé; pour corriger ce défaut, j'ai soudé au tube capillaire, à l'extrémité correspondant à l'entrée du mercure, un tube large en verre, renflé encore par quelques petites boules soufflées sur son étendue; ce tube large plongeait dans le bain d'huile et c'est à ce dernier seulement que venait se fixer le robinet en verre. Dans ces conditions, on peut être certain que le mercure est convenablement chauffé avant d'entrer dans le tube capillaire, car, vu la lenteur avec laquelle l'écoulement se fait, le volume du mercure écoulé pendant le temps de l'expérience est un peu inférieur au volume du tube large; il suffit dès lors d'attendre assez longtemps, avant de faire une détermination, pour que l'on puisse avoir la certitude qu'il y a égalité de température entre le mercure remplissant le tube capillaire et celui remplissant le tube large.

J'ai laissé chaque fois couler du mercure pendant *cinq minutes* comptées au moyen d'une montre à secondes indépendantes; la quantité de mercure écoulée était pesée après refroidissement, puis versée de nouveau dans le réservoir; de cette façon, la hauteur de chute du mercure était maintenue constante à l'origine du mouvement. Pour obtenir la hauteur de chute effective, il suffit de prendre la moyenne entre les hauteurs de chute initiales et finales, comme Poiseuille l'a démontré du reste.

Cette hauteur de chute, mesurée au cathétomètre, était 0^m56992.

La longueur du tube capillaire était 0^m4940 et son diamètre, déduit du poids d'un fil de mercure remplissant toute sa longueur, 0^m00072.

Les premières déterminations ont eu lieu à la température de 0° maintenue au moyen de glace fondante : les températures supérieures ont été réalisées en chauffant, ainsi que je l'ai dit plus haut, le bain d'huile sur toute sa longueur au moyen de lampes à flammes très faibles; je ne commençais les déterminations que lorsque la température était devenue constante.

Le tableau de la page suivante traduit les résultats obtenus.

On voit que la quantité pondérale de mercure écoulée dans l'unité de temps augmente rapidement avec la température, contrairement à ce qui aurait dû se produire d'après les observations de Girard.

Les résultats précédents conduisent à l'équation

$$q = q_0 \{ 1 + 0,0044965t - 0,00003452t^2 + 0,000000154875t^3 \}.$$

Poids de mercure écoulé pendant cinq minutes :

à 0°.	à 20°25.	à 56°00.	à 86°50.
212,101	228,632	248,428	261,443
212,475	228,732	248,417	261,568
212,488	228,914	248,732	291,580
212,075	228,823	248,673	261,414
212,381	228,781	248,548	261,603
212,352	228,890	248,590	261,594
212,526	228,699	248,688	261,518
212,253	228,843	248,784	
	228,931		
Moy. 212 231	228,807	248,604	261,531

Il est inutile de faire observer que cette relation n'est applicable qu'aux cas où la hauteur de chute aussi bien que la longueur du tube et son diamètre, ont les valeurs indiquées plus haut. On peut s'assurer que l'équation dérivée a ses racines imaginaires ; il n'existe donc pas, entre 0° et 86°, de températures pour lesquelles la vitesse d'écoulement serait un maximum ou un minimum, chose qui se manifeste pour quelques liquides.

Dans les déterminations précédentes, on ne peut guère commettre d'erreur que dans l'appréciation de la durée de l'écoulement ; or, cette erreur est tout à fait inappréciable ; on s'en convainc facilement en considérant le degré d'exactitude que l'on peut atteindre dans l'estimation du temps ; il suffit, en effet, lorsque l'époque de l'écoulement est presque terminée, de compter mentalement, en tenant la clef du robinet de verre en main, les secondes dictées par la montre afin d'arriver, pour ainsi dire, à fermer toujours au même moment. Il est, d'autre part, une source d'erreurs indépendante de l'observateur : quand on ferme subitement le robinet d'accès, la colonne de

mercure s'arrête généralement alors que la goutte de mercure suspendue au tube capillaire n'a pas encore le poids voulu pour se détacher spontanément; si on la fait tomber, on voit qu'elle entraîne dans sa chute *plus ou moins* de mercure qui se trouve dans le tube; de là proviennent, en partie du moins, les fluctuations des nombres consignés dans le tableau précédent. J'indiquerai plus loin d'autres causes d'erreurs et le moyen de les éviter.

Influence du ménisque capillaire.

Après avoir déterminé l'influence de la température, j'ai cherché à connaître si, pendant l'écoulement par gouttes, les variations de courbure qu'éprouvent les gouttes peuvent modifier la vitesse d'écoulement.

Les recherches expérimentales qui ont été faites à ce sujet ont conduit à des résultats contradictoires. Ainsi, tandis que Girard (*) conclut de ses expériences répétées un grand nombre de fois, que la formation des gouttes n'a absolument aucune influence sur la vitesse d'écoulement, Poiseuille (**) déduit des siennes que cette influence est appréciable. Assez longtemps après les recherches de Girard et de Poiseuille, Duclaux (***) démontre, par un calcul très simple, que la grosseur des gouttes qui se forment à l'orifice d'un tube capillaire dépendait de la tension superficielle du liquide; il se contenta de déterminer cette tension pour un grand nombre de liquides, en mesurant le volume des gouttes auxquelles elles donnent naissance, mais il ne chercha pas jusqu'à quel point la vitesse d'écoulement pouvait être influencée de ce chef. Ce point devait être mis en lumière, car on conçoit facilement que des liquides différents, coulant avec la même vitesse, peuvent donner des gouttes de volumes différents. Ce sont là les seules données concernant cette question que j'aie rencontrées, car ni Hachette, Navier, Hagen, Hagenbach, Graham, Boussinesq, ni Mathieu, n'en font mention.

Ce qui offre quelque intérêt n'est donc pas seulement de savoir si

(*) GIRARD, *loc. cit.*, p. 225

(**) POISEUILLE, *loc. cit.*, p. 438.

(***) DUCLAUX, Sur la tension superficielle des liquides. (*Ann. de chim. et de phys.*, 4^e série, t. XXI, 1870, pp. 396-400.)

l'influence du ménisque est sensible, mais aussi les raisons pour lesquelles les observateurs ne sont pas d'accord.

La température devant rester constante cette fois, je me suis servi de l'appareil suivant :

Dans l'axe d'un tube de verre large ($0^{\text{m}}018$ environ de diamètre), posé horizontalement, se trouvait placé le tube capillaire : le tube large, un peu plus court que le tube capillaire, se fermait contre ce dernier et le tout était disposé de manière à permettre une circulation d'eau dans l'espace compris entre les tubes. Cette eau, provenant d'un grand réservoir, maintenait la température des tubes parfaitement constante pendant toute la journée. Ce n'est que pendant la première heure d'écoulement que quelques fluctuations dans la température sont sensibles, parce qu'alors les tuyaux et les tubes adducteurs ne sont pas encore en équilibre de température avec l'eau. Deux thermomètres dont la boule plongeait dans les tubes adducteurs au moyen d'une disposition spéciale, à l'entrée et à la sortie du tube large, renseignaient sur l'état de la température. Le réservoir d'où le mercure s'écoulait était le même que celui qui avait servi dans les expériences précédentes. Le tube capillaire dans lequel circulait le mercure était courbé à angle droit à sa sortie du tube large, de façon à présenter une branche verticale de $0^{\text{m}}060$ de hauteur; sous cette branche se trouvait le récipient destiné à recueillir le mercure écoulé. Dans ces conditions, on pouvait permettre au mercure de s'écouler goutte à goutte ou en jet continu; il suffisait d'abaisser ou d'élever le récipient de manière que le bec fût à l'air libre ou bien noyé dans le mercure. D'autre part, le réservoir d'où le mercure s'écoulait pouvait également être abaissé ou élevé pour permettre de retarder ou d'accélérer la vitesse d'écoulement du mercure.

Ces dispositions prises, j'ai déterminé la quantité de mercure écoulée pendant cinq minutes sous différentes charges avec bec émergé ou immergé. Si la formation des gouttes oppose réellement une résistance à l'écoulement, il devient facile de la mesurer, puisque, dans ce cas, l'écoulement à bec libre doit être plus lent que l'écoulement à bec noyé; de plus, on peut déterminer également l'influence que la vitesse d'écoulement doit avoir sur la résistance occasionnée par la formation des gouttes.

Lorsque le bec était noyé dans du mercure, il se produisait une

contre-charge qui allait en augmentant à mesure que le mercure remplissait le récipient. On mesurait cette contre-charge au cathétomètre au commencement et à la fin de chaque expérience, et la moyenne des hauteurs ainsi obtenues était soustraite de la hauteur de chute mesurée au réservoir; on obtenait ainsi la hauteur de chute effective. Pendant l'écoulement à bec libre, on plaçait le réservoir, en s'aidant du cathétomètre, de sorte que la différence de niveau mesurée entre le bec de sortie et la hauteur du mercure dans le réservoir au commencement et à la fin de l'expérience fût égale à la hauteur de chute effective, trouvée précédemment.

Voici les résultats obtenus :

Quand la hauteur de chute est considérable, *le retard apporté dans la vitesse d'écoulement par la formation des gouttes, paraît insensible*; les nombres auxquels je suis arrivé diffèrent entre eux de quantités très près d'être égales aux erreurs d'observation, comme cela ressort du tableau suivant :

Hauteur de chute effective.	QUANTITÉ DE MERCURE ÉCOULÉE		Différence.
	à bec noyé.	à bec libre.	
0 ^m 4523	529,578	528,732	0,826
	529,042	528,896	0,136
	529,500	528,620	0,880
	529,440	528,655	0,755
	529,409	528,728	0,381
	529,047	528,779	0,268
	529,340	528,640	0,700
Moyenne . . .	529,289	528,724	0,565

On le voit, la quantité de mercure écoulée à *bec noyé* est un peu plus grande que celle écoulée à *bec libre*, mais cette différence ^ 565 se traduit parfois dans deux pesées consécutives, elle est au

que l'erreur d'observation possible et l'on peut donc dire, tout au plus, que la formation des gouttes paraît n'avoir pas d'influence sur la vitesse d'écoulement. Les résultats de Girard se trouvent par conséquent confirmés.

J'ai diminué ensuite la hauteur de chute de $\frac{1}{5}$ environ et cette fois-ci les résultats ont été très différents des précédents : la formation des gouttes diminue de plus de $2\frac{1}{2}\%$ la vitesse d'écoulement.

Hauteur de chute effective.	QUANTITÉ DE MERCURE ECOULÉE		Différence.
	à bec noyé.	à bec libre.	
0 ^m 2928	341,673	333,240	8,433
	342,500	333,955	8,554
	342,346	334,111	8,235
	341,985	333,760	8,225
	342,105	333,885	8,220
	342,769	333,486	8,283
Moyenne . .	342,929	333,739	8,409

Par conséquent, sous une charge de 0^m2928 et à une température de 15°1, il y a une augmentation de 8^{er}682 dans le poids de mercure écoulé pendant cinq minutes lorsque le bec d'écoulement est noyé ; on en déduit que l'accélération est 2.605 % du poids de mercure écoulé à bec libre.

Si l'on diminue davantage encore la hauteur de chute, l'influence due à la formation des gouttes est plus sensible encore ; et enfin, si la hauteur de chute est inférieure à 0^m009, il n'y a plus d'écoulement, ce qui doit être du reste, cette hauteur de chute représentant l'action du ménisque capillaire.

Quand les hauteurs de chute sont très faibles, les déterminations que l'on fait sont très peu concordantes entre elles ; c'est ainsi que les pesées des quantités de mercure qui s'étaient écoulées pendant une heure sous une charge de 0^m0540, différaient souvent de

5 à 6 grammes, ce qui représentait environ 10 % de la quantité totale écoulée. Nous trouverons plus loin les motifs de ce manque absolu de concordance dans les pesées. Il est évident que dans de telles conditions les documents d'expérience ne peuvent avoir aucune valeur absolue; je me dispense donc de les reproduire ici. Je ferai observer, toutefois, que si l'on se pose seulement la question de savoir si l'influence de la formation des gouttes est plus grande quand la charge diminue, sans se demander quelle est la grandeur de cette influence, il ne peut rester aucun doute à ce sujet.

La grandeur de la résistance opposée à l'écoulement par la formation des gouttes n'est pas seulement influencée par la vitesse du liquide, mais encore par la température.

L'appareil dont je me suis servi ne me permettait pas d'opérer à des intervalles considérables de température; je n'ai fait des observations qu'aux températures de 11°4, 13°4 et 15°0.

Le tableau suivant renferme le résultat moyen de six observations pour chaque température, à bec libre et à bec noyé.

Hauteur de chute.	Tempéra- ture.	POIDS DU MERCURE ÉCOULÉ pendant cinq minutes		Poids du mercure calculé en posant l'influence de la température = 0, à partir de 13°4	Différence.
		à bec noyé.	à bec libre.		
0,29284	11,4	340,763	331,917	332,309	+ 0,392
	13,4	342,929	333,739	"	"
	15,0	345,223	336,532	336,658	+ 0,126

Les nombres de la cinquième colonne ont été obtenus en admettant que l'influence de la formation des gouttes reste, à 11°4 et 15°0, ce qu'elle était à 13°4 : on voit qu'à 11°4 il coule moins de liquide à bec libre qu'il n'aurait dû en couler si l'influence de la température sur l'action des ménisques était nulle, et inversement il en coule plus à 15°. Les différences sont petites, à la vérité, mais suffisantes pour montrer que la température n'est pas sans influence sur le phénomène.

Je crois qu'on peut facilement voir maintenant pourquoi on n'a pas été d'accord sur la question de savoir si la vitesse d'écoulement était influencée par la formation des gouttes : on peut, en effet, obtenir tel résultat qu'on désire selon les conditions dans lesquelles on se place ; il suffit d'augmenter ou de diminuer la hauteur de chute.

Les lois qu'on a fait connaître sur l'écoulement des liquides par les tubes capillaires ne peuvent donc être vérifiées que pour autant que l'orifice du tube capillaire dont on se sert soit noyé dans le liquide. Poiseuille est le seul qui ait opéré de cette façon ; rien d'étonnant dès lors que d'autres physiciens n'aient pas obtenu des résultats irréprochables.

Ce qui précède nous montre encore que chaque fois qu'il s'agira d'étudier l'influence d'actions peu énergiques sur la vitesse d'écoulement des liquides, il faudra nécessairement employer une hauteur de chute aussi faible que possible. Nous ferons immédiatement usage de cette remarque.

Phénomènes électriques.

Je ferai connaître maintenant les phénomènes électriques qui accompagnent l'écoulement du mercure par des tubes capillaires, ainsi que l'influence de l'électricité sur la vitesse d'écoulement.

Les grandeurs à mesurer sont très petites ; il faut donc, conformément à la remarque faite plus haut, diminuer fortement la hauteur de chute du mercure, mais alors la concordance dans les pesées successives, toutes conditions paraissant rester les mêmes, laisse énormément à désirer ; j'ai pu découvrir la cause de ces perturbations : *elle se trouve tout entière dans l'état de l'atmosphère.* La moindre augmentation ou diminution de l'état hygrométrique ou de la composition de l'atmosphère à un point de vue quelconque, exerce une influence étonnante sur la vitesse d'écoulement ; dans une atmosphère constante en nature, la vitesse d'écoulement reste également constante. Je ferai connaître à la suite de ce paragraphe les observations que j'ai pu faire à ce sujet ; elles confirment également mes vues sur la marche des phénomènes électriques.

Pour éliminer les actions qui proviennent des variations de l'atmosphère, il faut enfermer l'orifice de sortie du tube capillaire

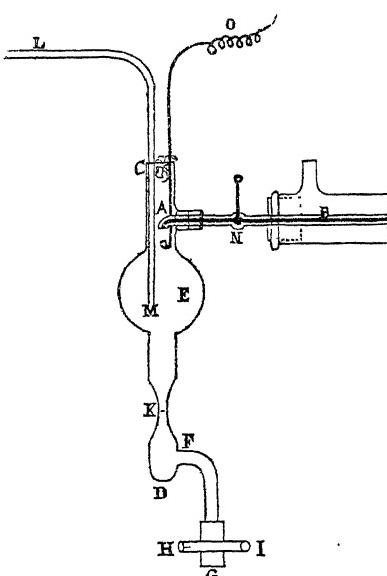
dans un vase où l'on peut créer une atmosphère constante dans sa nature. La disposition que j'ai prise est la suivante :

Le tube capillaire dans lequel circule le mercure est plié, à l'extrémité de sortie, à angle droit, puis la branche descendante est coupée à 0^m001 environ du coude; de cette manière, les gouttes de mercure qui se forment lors de l'écoulement sont suspendues à un petit fil vertical de mercure. Ce bec AB (voir la figure) ainsi préparé est engagé dans un ajutage en verre soudé latéralement à un tube en verre CD; un bouchon en caoutchouc revêtu de cire à cacheter rend la fermeture hermétique.

Vers le milieu du tube CD est soufflée une boule E; cette boule constitue le réservoir destiné à recueillir le mercure écoulé. Lorsqu'une opération est faite, on soutire le mercure de la boule; pour cela, le tube CD porte en F un petit tube courbé à angle droit et muni d'un ajutage en caoutchouc qu'on peut fermer au moyen d'une pince. Pour être certain d'enlever totalement le mercure coulé dans le réservoir pendant une opération, on introduit dans celui-ci du mercure jusqu'à un trait d'affleurement R marqué sur une partie étranglée du tube CD, puis, après chaque opération, lorsque du mercure a coulé pendant cinq minutes dans le réservoir, il suffit d'ouvrir la pince jusqu'à ce que le mercure affleure de nouveau le trait K; de cette façon, l'appareil reste toujours fermé par le bas.

On engage ensuite par l'ouverture C du tube CD un tube fin LM en verre dont l'orifice se trouve dans la région inférieure de la boule E; c'est par ce tube qu'on fait arriver, en jet continu, un gaz pur. Pour éviter le remous qui se fait à l'orifice C du tube, on bouché ce dernier au moyen d'un tampon d'ouate.

Pour pouvoir observer les phénomènes dus à l'électricité, j'ai



soufflé, en N, sur le tube capillaire une petite boule dans la paroi de laquelle j'ai soudé un petit fil de platine O, enduit de cire à cacheter, descendait dans le tube CD et venait se terminer à la hauteur du bec A du tube capillaire, son extrémité étant pliée en anneau. Il était facile, dans ces conditions, d'électriser les gouttes de mercure qui se formaient en A, le courant pouvant marcher de O vers N ou inversement.

Le tube capillaire employé dans ces opérations avait 0^m560 de long et un diamètre de 0^m00042. Un courant continu d'eau maintenait la température constante comme dans les expériences précédentes.

Reportons-nous maintenant au phénomène de la formation des gouttes lui-même.

Lorsqu'une goutte grandit, sa surface augmente; il faut donc qu'il y ait continuellement des molécules de la profondeur qui passent à la surface; celles-ci, en se présentant à la surface, déterminent la perte d'une partie de l'énergie attractive qui était en activité dans la masse, car elles ne se trouvent plus attirées de tous côtés par des molécules semblables à elles-mêmes. Dès lors, si le principe que je défends est l'expression de la vérité, chacune de ces gouttes devra s'électriser. Il est facile de voir que chaque goutte devra prendre à la fois l'électricité positive et l'électricité négative; comme le mercure est conducteur de l'électricité, des phénomènes calorifiques se manifesteront. On ne pourra donc pas constater la présence de l'électricité. Je dois dire cependant que j'ai pu en constater, non par les moyens ordinaires, mais par le procédé que je vais indiquer à l'instant; cette petite quantité d'électricité provient, très probablement, des courants thermo-électriques qui s'établissent dans la goutte, selon l'opinion que M. Van der Mensbrugghe a exprimée le premier, dans un mémoire appelé à faire une profonde sensation parmi les savants (*).

Pour s'assurer de la présence de cette petite quantité d'électricité, on dispose les choses de façon qu'une goutte de mercure reste suspendue au bec du tube capillaire, le tube réservoir CD qui protège le bec étant enlevé. On fait ensuite usage d'un petit pendule hori-

(*) VAN DER MENSBRUGGHE, Application de la thermodynamique à l'étude des variations d'énergie potentielle des surfaces liquides. (*Bull. de l'Aca^d. roy. de Belgique*, 2^e série, t. XLI, p. 769, 1876.)

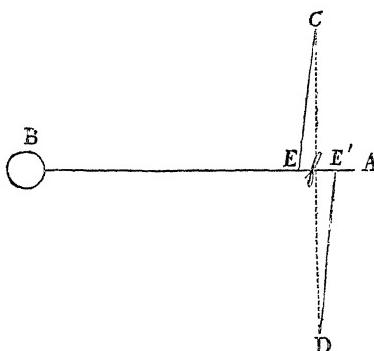
zontal analogue à celui employé par Zöllner dans ses études sur l'attraction (*).

A l'extrémité B d'un fil de verre très délié de 0^m040 de long est fixée une petite balle de moelle de sureau de 0^m002 de diamètre. Ce fil de verre est suspendu horizontalement par deux fils de cocon de même longueur fixés par une de leurs extrémités à des points fixes C et D et par l'autre en deux points E, E' très voisins, l'un de l'autre, du fil de verre. Si les points C et D sont sur une même verticale CD, la balle B décrira une circonférence de cercle dont le plan sera horizontal, et si la pesanteur est la seule action qui s'exerce sur la balle, elle pourra s'arrêter indifféremment en un point quelconque de la circonférence du cercle qu'elle parcourt. Mais pendant la rotation du pendule, les fils de soie se tordent et il se produit de ce chef un point d'équilibre.

Sans entrer dans plus de détails, on voit que cet appareil est d'une exquise sensibilité; son peu de masse, tout en rendant à la vérité son maniement plus difficile, permet à une force attractive faible *et de peu de durée*, de le mettre facilement en mouvement.

Si l'on installe cet appareil de manière que les gouttes de mercure qui se forment au bec du tube capillaire soient dans le plan horizontal décrit par la balle de moelle de sureau et très près du point d'équilibre, et qu'on imprime un mouvement au pendule, on voit le point d'équilibre avancer vers le bec du tube capillaire dès que le mercure coule. Ceci montre à l'évidence que les gouttes de mercure qui se détachent du bec sont pourvues d'une force attractive et par conséquent électrisées.

Cette quantité d'électricité ne provient pas du frottement du mercure contre le tube, comme on pourrait le croire; on peut s'en assurer très facilement en noyant le bec du tube dans une grande quantité de mercure; dans ce cas, le frottement existe toujours quand



(*) ZÖLLNER, Ueber eine neue Methode zur Messung anziehender und abstossender Kraften. (*Ann. de Poggendorf*, t. CL, pp. 434-440.)

le mercure coule, mais la formation des gouttes est empêchée; dès lors, si l'électricité était due au frottement, elle devrait encore se manifester; il n'en est rien cependant, on ne peut plus en déceler la moindre trace. Du reste, l'électricité produite par le frottement ne peut pas se manifester dans ce cas, puisque le corps frottant reste en contact continu, sur toute son étendue, avec le corps frotté; l'électricité que prend le mercure doit se neutraliser, de tranche en tranche, avec celle prise par le verre, et de la chaleur seule doit devenir sensible.

Il est donc démontré que la cause de l'action électrique se trouve dans la formation des gouttes.

J'ai essayé, à plusieurs reprises, de m'assurer s'il y a réellement échauffement ou refroidissement du mercure lors de la formation des gouttes; les moyens que j'avais à ma disposition ne m'ont pas permis, jusqu'à présent, de constater la chose. Il est donc impossible, jusque maintenant, de vérifier mon principe par cette voie, mais voici comment on peut tourner la difficulté.

S'il est vrai que les molécules de mercure qui se détachent de la profondeur pour venir à la surface sont électrisées, on peut assimiler cette source d'électricité à celle que nous présente toute décomposition chimique et appliquer dès lors le principe de réciprocité. Ainsi, si l'on plonge du zinc dans de l'acide sulfurique étendu, il se dissoudra en produisant de l'électricité : on pourra favoriser ou enrayer l'action dissolvante de l'acide sulfurique en faisant marcher un courant de l'acide vers le zinc ou du zinc vers l'acide; de même, dirai-je, si l'on a affaire ici à un phénomène électrique proprement dit, il faut qu'en électrisant les gouttes dans un sens on augmente la résistance à l'écoulement et qu'en les électrisant en sens contraire.

Il suffira donc de peser la quantité de mercure écoulée dans l'unité de temps dans ces conditions pour résoudre entièrement le problème.

Pour cela, reportons-nous à l'appareil que j'ai décrit au commencement de ce paragraphe. Le bec du tube capillaire se trouve engagé dans le réservoir et celui-ci est rempli d'hydrogène pur; de cette façon, toute action chimique est rendue impossible.

Comme source d'électricité, j'ai employé une bobine de Ruhmkorff, petit modèle (0^m200 de long), dont le fil inducteur était parcouru

par un courant fourni par un élément Bunsen : celui-ci donnait 4^e8 de gaz tonnant en cinq minutes. Le courant induit inverse de la bobine a été éliminé par la méthode ordinaire.

Dans une première série d'expériences, j'ai déterminé le poids de mercure écoulé pendant quinze minutes sans que l'appareil soit parcouru par un courant électrique ; ceci à l'effet d'obtenir un point de comparaison. Le résultat obtenu se trouve consigné dans la première colonne du tableau suivant. Ensuite, j'ai fait entrer le courant par O (voir la figure) et sortir par N ; la deuxième colonne traduit le résultat obtenu ; enfin, l'effet du renversement du courant est désigné dans la troisième colonne.

Poids de mercure écoulé pendant quinze minutes sous une hauteur de chute
de 0^m0320 et à une température de 15°60.

Sans action électrique.	Courant allant de l'extérieur à l'intérieur du tube capillaire	Courant allant de l'intérieur à l'extérieur du tube capillaire
49,909	22,064	16,899
49,767	22,120	16,810
49,880	22,260	16,750
49,532	22,430	16,662
49,970	22,250	16,783
* 49,820	22,332	16,435
49,683	22,110	16,728
»	22,354	16,700
Moyenne 49,796	22,240	16,720

Il existe donc une différence énorme entre le poids de mercure écoulé dans ces différentes conditions ; cette différence est environ vingt fois plus considérable que l'erreur d'observation probable ; il est en effet facile de s'assurer que cette dernière est traduite par

0.149. Si l'on pose la quantité de mercure écoulée sans action électrique égale à 100, on voit que si l'électricité marche de l'extérieur de la goutte à l'intérieur, la quantité de mercure écoulée sera exprimée par 112.54, et, dans le cas contraire, par 84.46; il y a donc, d'une part, une augmentation de 12.54 % et, de l'autre, une diminution de 15.54 % dans la quantité de mercure écoulée dans l'unité de temps. Les conséquences de mon principe reçoivent donc une confirmation manifeste.

Ces résultats paraissent en contradiction avec ceux auxquels M. Van der Mensbrugghe est arrivé il y a deux ans environ (*). On se rappelle que M. Van der Mensbrugghe a conclu de ses expériences que l'électricité statique était sans influence sur la tension superficielle des liquides. Je crois que l'on doit distinguer ici un point capital. Si nous supposons, en effet, qu'on électrise une goutte de mercure stationnaire suspendue à l'orifice d'un tube capillaire, on ne verra ni augmenter ni diminuer cette goutte, le liquide ne sera pas refoulé dans le tube capillaire par l'action de l'électricité, ni invité à en sortir; ceci est conforme aux observations faites par M. Van der Mensbrugghe. Mais si, la goutte étant électrisée, on met en mouvement le mercure qui se trouve dans le tube capillaire, la goutte se gonflera et la tension superficielle variera; dès lors l'électricité peut intervenir pour faciliter ou enrayer *la variation de la tension superficielle*: ceci est conforme à mes observations. En résumé, l'électricité ne change pas une tension déterminée, mais elle peut s'opposer aux changements de cette tension ou les favoriser.

Influence de la nature de l'atmosphère.

Nous venons de voir que si on laisse couler du mercure par un tube capillaire de manière qu'il soit débité goutte à goutte dans une atmosphère quelconque et variable, il se présente d'assez grandes fluctuations dans les poids des portions de liquide écoulées dans une unité de temps. J'ai déjà dit que ces fluctuations prenaient leur source

(*) VAN DER MENSBRUGGHE, L'électricité statique exerce-t-elle une influence sur la tension superficielle d'un liquide? (*Mém. cour. et mém. des Savants étrangers*, publiés par l'Académie, XL, 1875).

dans les changements de nature de l'atmosphère ; j'en poursuivrai maintenant l'étude détaillée.

J'exposerai d'abord les faits, sans commentaires, et je les discuterai ensuite.

Je me suis servi de l'appareil décrit dans le paragraphe précédent ; j'ai seulement porté la hauteur de chute à 0^m57295, afin d'accélérer la vitesse d'écoulement du mercure, les grandeurs à mesurer étant assez sensibles d'ailleurs. Je faisais arriver dans le réservoir par le tube L les différents gaz dans lesquels les gouttes de mercure devaient se former.

Je prendrai comme terme de comparaison dans tout ce qui va suivre le poids de mercure écoulé pendant cinq minutes dans une atmosphère d'hydrogène pur et sec. Le tableau suivant établit ce terme de comparaison.

Poids de mercure écoulé en cinq minutes
dans une atmosphère d'hydrogène à 16°00.

100,243	100,214
100,460.	100,418
100,290	100,221
100,140	100,490
100,472	100,409
Moyenne : 100,185	

On peut calculer, au moyen de ces nombres, que l'erreur moyenne probable d'une pesée est 0^{gr},057, d'autre part, l'erreur probable dont le résultat est entaché est 0^{gr}018. Ceci nous permettra de conclure au degré d'exactitude des observations suivantes.

J'ai consigné dans le tableau suivant les résultats obtenus en laissant couler le mercure dans onze atmosphères différentes. On voit que quatre observations ont été faites dans de l'air : la première dans de l'air ordinaire, la seconde dans de l'air saturé d'humidité, la troisième dans de l'air séché au moyen de chlorure de calcium seulement et qui pouvait par conséquent renfermer encore des acides, et enfin la quatrième a été faite dans de l'air sec et pur. Chaque colonne se termine par les nombres qui expriment la grandeur de l'erreur probable d'une pesée et du résultat.

Poids de mercure écouté pendant cinq minutes à la température de 16°00 dans différents milieux.

	Air ordinaire.	Air humide.	Air sec.	Air sec et pur.	Anhydride carbonique sec.	Oxygène sec.	Oxygène humide.	Anhydride sulfurique sec.	Anhydride humide.	Acide chlorhydrique sec.	Acide chlorhydrique humide.
98,568	97,638	99,430	100,265	100,380	99,489	98,541	96,769	96,912	95,763	95,602	
98,514	97,553	99,200	100,263	100,402	99,900	98,630	96,763	96,920	95,740	95,615	
98,204	97,663	99,475	100,350	100,410	99,480	98,570	96,736	96,920	95,735	95,600	
98,683	97,638	99,483	100,230	100,420	99,495	98,583	96,776	96,983	95,770	95,620	
98,633	97,693	99,463	100,247	100,375	99,213	98,597	96,750	96,965	95,760	95,615	
98,340	97,616	99,470	100,236	100,400	99,480	98,600	96,930	96,760	95,631	95,631	
98,402					100,418				95,748		
98,703									95,739		
98,793											
98,335											
Moyennes . . .	98,517	97,633	99,470	100,284	100,400	99,493	98,587	96,759	95,938	95,754	95,614
Erreur probable d'une observation.	0,414	0,030	0,023	0,044	0,049	0,015	0,033	0,016	0,028	0,014	0,011
Erreur probable du résultat.	0,036	0,018	0,009	0,018	0,007	0,006	0,013	0,007	0,012	0,005	0,003

En posant le poids du mercure écoulé dans une atmosphère d'hydrogène égal à 100.00 pour faciliter la comparaison, nous pourrons résumer ces résultats de la manière suivante :

Air ordinaire.	Air humide.	Air sec.	Air sec et pur.	Anhydride carbonique sec et pur.	Oxygène sec.
98,835	97,452	98,986	100,079	100,214	99,009
Oxygène humide.	Anhydride sulfureux sec.	Anhydride sulfureux humide.	Acide chlorhydrique sec.	Acide chlorhydrique humide.	
98,404	96,580	96,758	95,577	95,437	

Si l'on compare les différences qui existent entre ces nombres avec celui qui exprime la vitesse d'écoulement du mercure dans une atmosphère d'hydrogène tout en tenant compte de l'erreur probable qui affecte chaque résultat, on voit qu'il n'y a aucun doute que la nature de l'atmosphère n'ait une influence notable sur la quantité de mercure écoulé dans un temps donné.

Nous nous trouvons donc en présence d'un fait qui montre pourquoi les pesées successives du mercure écoulé dans un même temps et dans des conditions égales *en apparence*, ne concordent pas toujours. C'est un facteur dont on devra tenir sérieusement compte dans les études expérimentales auxquelles les phénomènes capillaires donneront encore lieu, si l'on désire arriver à des résultats plus satisfaisants que ceux connus jusqu'aujourd'hui.

Je rappellerai que Bède (*) avait déjà fait quelques expériences

(*) BEDE, Recherches sur la capillarité. (*Mem. cour. et mém. des savants étrangers*, publiés par l'Académie, XXX, 1870, p. 134.)

dans ce sens : il a déterminé l'ascension de liquides dans des atmosphères d'air, d'oxygène et d'hydrogène, mais il a conclu que l'ascension des liquides était indépendante de la nature de l'atmosphère. La seule observation positive qui existe sur ce sujet, à ma connaissance du moins, est due à Duclaux (*): il avait observé, après Girard et Hachette, qu'une très petite quantité d'alcool activait le passage de l'eau à travers un orifice en mince paroi, ce qui revient à dire qu'elle diminue la contraction de la veine, et il chercha si la présence de l'alcool avait quelque influence sur la grosseur des gouttes qui se forment à l'extrémité d'un tube de section donnée. Il se servit d'un appareil analogue au compte-gouttes de Salleron : c'est une pipette pouvant donner 100 gouttes de liquide (eau pure) dans l'air ordinaire; quand l'eau s'écoule dans une atmosphère d'alcool, on obtient 116 gouttes au lieu de 100. Il y a donc ici un phénomène semblable à ceux que j'ai observés; toutefois, Duclaux ne dit pas si l'alcool a une influence *sur la quantité* d'eau écoulée dans un temps donné. Pour résoudre cette question, j'ai remplacé le mercure de mon appareil par de l'eau que j'ai laissée couler d'abord dans de l'air, puis dans une atmosphère d'alcool; la hauteur de chute étant 0^m0520, la température 15°6 : il coule 55^{gr}422 d'eau dans de l'air pur pendant soixante-quatre minutes, tandis que pendant le même temps il en coule 86^{gr}515 dans une atmosphère d'alcool!

Si nous portons notre attention sur les résultats obtenus pendant l'écoulement du mercure, nous voyons que chaque fois que l'atmosphère est de telle nature qu'elle n'a pas d'action chimique sur le mercure, la vitesse d'écoulement est un maximum; elle est à peu près égale à celle qu'on observe dans une atmosphère d'hydrogène, elle se montre un peu supérieure, mais dans aucun cas inférieure; c'est ainsi que l'on trouve respectivement 100.079 et 100.214 pour des atmosphères d'air sec et pur et d'anhydride carbonique sec. Dans toutes les autres atmosphères *et surtout quand il y a des vapeurs d'eau en présence*, la vitesse d'écoulement est sensiblement ralentie. Ce ralentissement peut aller jusque 4.5 %, tandis que la plus grande erreur probable du résultat n'est que 0.056; il ne peut donc pas y avoir de doute à cet égard.

(*) DUCLAUX, Sur la tension superficielle des liquides. (*Ann. de chim. et de phys.*, 4^e série, XXI, 1870, p. 378.)

Quelle peut être la cause de ce phénomène?

Je proposerai momentanément l'explication suivante, me réservant, bien entendu, de la soumettre au contrôle de l'expérience; elle a donc pour le moment un caractère hypothétique, mais sa plausibilité me paraît cependant assez grande.

Dans une atmosphère sans action chimique sur le mercure, les choses se passeraient comme suit : quand la goutte de mercure grandit, elle s'électrise; la neutralisation de cette électricité engendre de la chaleur, la constante capillaire doit donc diminuer et la vitesse d'écoulement augmenter.

Il n'en est plus de même lorsque l'atmosphère dans laquelle les gouttes se forment renferme une substance décomposable par le mercure. Dans ce cas, en effet, l'électricité produite à la surface des gouttes décompose les corps de l'atmosphère, et son énergie dépensée dans ce travail ne se transforme plus en chaleur, la constante capillaire ne diminue pas et la vitesse d'écoulement ne doit pas augmenter. Mais les choses ne se terminent pas là : les molécules de mercure qui sortent de la profondeur de la goutte pour arriver à la surface quand la goutte grandit, doivent se délier de leurs voisines, elles sortent d'une combinaison, pour ainsi dire, et se trouvent dès lors, au moment de leur sortie, dans l'état qu'on a nommé en chimie « état naissant ». D'autre part, les atomes qui proviennent de l'électrolyse des corps décomposables de l'atmosphère sont aussi à l'état naissant ; il doit donc y avoir combinaison entre ces corps et le mercure, et, en effet, chaque fois que le mercure coule goutte à goutte dans une atmosphère renfermant des corps décomposables, il se ternit, et si l'écoulement dure assez longtemps, il se produit même des croûtes noires qui témoignent de l'action chimique.

L'étude de ces phénomènes électriques, faite au point de vue des actions chimiques auxquelles ils peuvent donner naissance, contribuera probablement à l'explication d'un grand nombre de faits intéressants. Nous voyons, en effet, que le mercure ne décompose pas l'eau à la température ordinaire ni dans les conditions ordinaires, tandis que *pendant tout le temps que sa surface augmente l'eau est décomposée* et le mercure s'unit alors à l'oxygène mis en liberté.

L'analyse des faits que je viens de rapporter conduira très probablement à une interprétation très simple de ces actions chimiques étranges qui s'observent dans les espaces capillaires. Il y a un grand nombre de corps sans action chimique dans les conditions ordinaires,

mais qui donnent naissance à des composés particuliers dans les espaces capillaires; on voit que toutes les actions nommées « catalytiques » en chimie peuvent, en définitive, être assimilées à celles que je viens de faire connaître : il y a donc lieu de s'assurer si le principe que j'ai énoncé ne pourra peut-être pas conduire à interpréter ces phénomènes remarquables, au sujet desquels nos connaissances laissent beaucoup à désirer. J'ai déjà entrepris quelques recherches dans ce sens et j'espère avoir bientôt l'honneur d'en présenter les résultats à l'Académie.

Recherches expérimentales sur le daltonisme. Moyens de le produire et de le corriger.

En collaboration avec M. J. Delbœuf.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 2^e sér., t. XLV, n° 1, pp. 16-33, 1878.)

La question du daltonisme — qui fait l'objet d'un mémoire dont nous annonçons dès aujourd'hui la présentation et que nous résumons dans cette note préliminaire — est une de celles qui touchent à plusieurs domaines scientifiques. Elle intéresse, entre autres, les sciences physiques et naturelles et la psychologie.

On sait en quoi consiste l'imperfection de la vue à laquelle le professeur Prévost, de Genève, a donné le nom du grand physicien Dalton, qui l'avait étudiée sur lui-même. Dans le spectre solaire, Dalton ne distinguait que trois couleurs : le jaune, le bleu et le violet; encore le violet n'était-il pour lui qu'une nuance du bleu. En fait de couleurs composées, il confondait les diverses variétés du rouge soit avec le vert, soit avec le bleu ; le rose faisait sur son œil l'effet d'un bleu pâle et le cramoisi celui d'un bleu foncé mélangé d'un peu de brun.

Le daltonisme est plus commun qu'on ne le pense généralement ; on prétend qu'il y en a plusieurs sortes, suivant la nature et le nombre des couleurs entre lesquelles se fait la confusion. Cependant la forme sous laquelle il se présentait chez le savant anglais semble être de beaucoup la plus fréquente ; et elle se rencontre précisément dans la vue de l'un des auteurs du mémoire dont il s'agit.

Cette singularité dans la vision vaut au daltonien d'être l'objet de

questions ou de réflexions curieuses de la part de ceux qui ont ou croient avoir une vue normale : Comment, lui dit-on, vous voyez en bleu le vermillon des lèvres et l'incarnat des joues ! que cela doit vous paraître étrange ! ou bien encore : Qu'est-ce que vous voyez donc quand vous regardez du rouge ? A quoi, pour vous, le vert ressemble-t-il ? Ces demandes et autres semblables qui échappent naturellement aux gens les plus instruits, n'ont en soi pas de sens et cependant, au fond, elles répondent à ce besoin universel qui nous pousse à nous mettre en communication avec nos semblables, à pénétrer dans leur conscience et à être mis au courant de leurs pensées et de leurs sentiments. Le langage est l'instrument ordinaire de cette communication. Mais, dans le cas présent, il est impossible de s'entendre : les mots n'ont pas le même sens de part et d'autre ; les termes « bleu, rouge et vert » désignent, — ou du moins peuvent désigner, — selon les personnes, des couleurs totalement différentes. C'est que, en effet, ils représentent des sensations, c'est-à-dire des phénomènes tout intimes qui ne se laissent point traduire au dehors. Or, jusqu'à quel point pouvons-nous prendre connaissance des sensations d'autrui et lui communiquer les nôtres, comparer ce qu'il sent avec ce que nous sentons ? Envisagée de cette façon, la question présente un haut intérêt scientifique et philosophique. Il s'agit, en un mot, de résoudre ce problème : Les hommes sont-ils tous, sauf quelques exceptions, jetés dans le même moule, ou bien chacun reçoit-il des impressions spéciales de la part des objets extérieurs ? Bien que l'on soit porté à répondre affirmativement à la dernière alternative, il serait cependant désirable que l'on pût fournir la preuve expérimentale d'une pareille assertion. Et, par exemple, pour ne pas sortir du sujet spécial que nous avons choisi, le daltonien qui confond le vert et le rouge, juge-t-il le vert rouge, ou est-ce le rouge qu'il juge vert ? ou bien voit-il une couleur qui n'est ni le vert ni le rouge ? On trouverait une réponse à ces questions si l'on pouvait produire artificiellement le daltonisme et s'assurer que le daltonien artificiel éprouve les mêmes sensations que le daltonien naturel.

Sans parler de ses rapports avec l'art de la peinture, ce problème présente encore un côté physiologique que d'autres que nous pourront aborder ; même un côté historique et philologique, puisqu'il y en a qui prétendent que le sens des couleurs s'est développé peu à peu et que les mots pour les désigner ont été créés au fur et à mesure des

besoins nouveaux résultant de sensations nouvelles; enfin, il touche à la théorie des couleurs, qui est plus que jamais l'objet de graves controverses. Nous ne voulons ici qu'effleurer ce dernier objet, nous proposant de le soumettre à des investigations ultérieures (*).

Comment cette affection peut-elle s'expliquer?

L'hypothèse la plus commode et la plus séduisante est celle qui a été formulée par Helmholtz d'après Young. Exposons-la en deux mots: l'œil posséderait trois énergies spécifiques fondamentales, ou, si l'on veut, trois espèces d'éléments nerveux; excités isolément, ils fourniraient les sensations du rouge, du vert et du violet purs qui seraient ainsi trois couleurs subjectives fondamentales. On a bien proposé d'autres groupes de couleurs; Helmholtz lui-même, pendant quelque temps, s'était arrêté à la combinaison rouge, jaune et bleu; mais ceci peut être facilement laissé de côté. Les couleurs spectrales aussi bien que les couleurs composées auraient la propriété d'exciter, toujours à la fois, mais dans des proportions variées, chacune de ces énergies spécifiques; le rouge, par exemple, n'intéresserait que faiblement les éléments violets et verts, mais il agirait vivement sur les éléments rouges. Une remarque analogue s'appliquerait au vert et au violet. Enfin les autres couleurs, telles que l'orangé, le jaune ou le bleu, auraient une action marquée sur les trois espèces d'éléments, seulement dans des rapports inégaux. C'est ce qui est rendu sensible par la figure suivante, qui représente schématiquement l'action des différentes couleurs sur les trois couches nerveuses de la rétine.



La partie à hachures horizontales figure, par supposition, l'énergie pour le vert; celle qui est superposée et qui a des hachures dirigées obliquement de gauche à droite, l'énergie pour le rouge; enfin, la troisième, l'énergie pour le violet. Si un rayon rouge entre dans

(*) Nous ne parlons pas de l'importance pratique de la question, pour ne pas sortir actuellement du terrain rigoureusement scientifique.

l'œil, il affecte ces trois énergies différemment; ce sont les éléments du rouge qui subissent de beaucoup la plus grande action. Un rayon orangé, tout en intéressant un peu moins vivement la substance du rouge, commence à agir assez fortement sur celle du vert. Cet effet est encore plus marqué de la part de la lumière jaune. Le vert commence à exciter sensiblement les fibres du violet, le bleu les excite davantage encore, mais en laissant celles du rouge presque tranquilles; enfin, à l'autre extrémité du spectre, le violet n'a, pour ainsi dire, d'influence que sur l'énergie qui lui correspond.

Si l'on a bien compris le sens de cette hypothèse, on voit qu'aucune couleur naturelle, si saturée qu'elle soit, fût-ce même l'une des couleurs du spectre qui passent pour les plus saturées que l'on connaisse, ne nous donne une sensation véritablement simple; la couleur *vue* comprend toujours du rouge, du vert et du violet, bien que la couleur réelle puisse ne contenir qu'une ou deux de ces teintes. Quant au daltonisme, il aurait sa cause dans l'absence de l'une de ces trois énergies et le plus fréquemment de l'énergie relative au rouge. En d'autres termes, le daltonien serait aveugle pour le rouge, d'où cette conséquence qu'il ne verrait aucune couleur objective comme la généralité des hommes; notamment ce qu'il prend pour du blanc serait une espèce de vert.

Cette hypothèse, qui s'appuie sur certaines expériences ingénieuses, est pourtant sujette à diverses objections qui font qu'elle est plutôt une image qu'une hypothèse dans le sens exact du mot.

Mais sans chercher ici à les discuter, on peut tout d'abord lui faire subir une modification qui se présente assez naturellement à l'esprit: il est possible que chez les daltoniens il n'y ait pas atrophie complète des éléments rouges et qu'il y ait seulement prédominance des éléments verts et violets. Si cette supposition était exacte, il s'ensuivrait qu'en interposant entre l'œil anomal et la lumière une substance transparente colorée en rouge, on devrait pouvoir rétablir l'équilibre, puisque, par là, on éteint en partie les rayons verts et violets. La seule difficulté, c'est de déterminer quel est le degré de coloration qu'il faut donner à cette substance. Pour y parer, il suffit de l'enfermer dans des vases prismatiques allongés, formés par la réunion de lames de verre, de manière à pouvoir regarder les objets colorés à travers une épaisseur plus ou moins grande du liquide.

La figure suivante montre un de ces vases :



La section triangulaire des prismes dont nous nous sommes servis avait 1 centimètre de base sur 15 centimètres de côté.

La substance que nous avons employée d'abord est la fuchsine à différents degrés de concentration. La solution dont nous avons fait le plus ordinairement usage était au titre de 5 parties en poids de fuchsine pour 50,000 d'eau alcoolisée.

Nous expérimentions sur des rubans de soie dont les couleurs avaient été choisies par celui de nous qui est daltonien. Il y avait notamment un rouge vif qu'il ne distingue pas d'un certain brun, un violet qui lui fait la même impression que le bleu. Notons, par parenthèse, que l'analyse spectrale des diverses couleurs nous a révélé que le spectre des deux rubans rouge et brun, ou des deux rubans violet et bleu, sont bien plus semblables qu'on ne serait tenté de le croire en jugeant d'après les différences que les étoffes présentent à l'œil.

Or, l'interposition de la fuchsine a produit sur tous les daltoniens que nous avons pu découvrir et avoir à notre disposition un effet remarquable. Non seulement les couleurs qu'ils confondent d'habitude leur présentent alors des différences notables, mais — ce qui est plus extraordinaire et à coup sûr inattendu — c'est que la teinte et le ton du bleu et du brun sont pour eux conservés à peu près intacts et que le violet, et spécialement le rouge, acquièrent un aspect et un éclat à eux tout à fait inconnus. L'écarlate, qui, somme toute, leur fait l'effet d'une couleur assez terne, devient flamboyant et éblouissant. Et cette illumination n'est pas qu'apparente et ne provient pas uniquement d'un effet de contraste; elle est en partie réelle, ce dont on peut s'assurer en s'arrangeant de manière à voir un fragment du ruban à l'œil nu et l'autre à travers le prisme.

Ce dernier résultat met à néant l'hypothèse de Young-Helmholtz, ou, tout au moins, il faut l'interpréter en ce sens que ce n'est pas par suite d'une insensibilité pour le rouge, mais par suite d'une excessive susceptibilité pour les rayons violets et verts, ou plus

exactement, pour la couleur complémentaire du rouge de la fuchsine, que les daltoniens présentent cette particularité dans leur sensibilité visuelle.

La nature, considérée à travers la fuchsine, revêt tout à coup à leurs yeux une variété surprenante. Au printemps, les thyrses du marronnier rouge se détachent en clair sur la verdure sombre de ses feuilles, les fleurs du rhododendron et du lilas cessent de leur paraître bleues; en automne, les fruits du sorbier, qu'ils voient d'ordinaire comme des taches noires dans le feuillage, prennent l'aspect de grappes ardentes; bien mieux, le violet et le rouge, qui n'ont dans leurs sensations rien de commun, se rapprochent et, sous certaines conditions, tendent à devenir semblables. Quant au spectre solaire, qui n'offre à la vue des daltoniens sur lesquels nous avons expérimenté que deux couleurs, le bleu et le jaune, tandis que son côté rouge est un peu rétréci, il leur laisse voir dans la région du vert, dès qu'ils le regardent à travers une épaisseur convenable de fuchsine, une bande *colorée* d'une teinte spéciale et d'un éclat intermédiaire entre le bleu et le jaune. Nous verrons tantôt cependant que ce dernier fait n'est pas du même ordre que ceux qui précédent.

On pourrait dès lors déjà présumer que le daltonien dont l'œil est ainsi corrigé, voit la nature comme le commun des mortels. Pour vérifier s'il en est réellement ainsi, il faudrait essayer par un procédé analogue de communiquer artificiellement le daltonisme à une vue normale, et s'assurer ensuite si l'interposition de la fuchsine la rétablirait dans son état primitif. Si l'on pouvait arriver à un pareil résultat, le problème psychologique si intéressant de la comparaison des sensations de deux individus recevrait une solution partielle et, d'un autre côté, la question du caractère objectif des couleurs aurait fait un premier pas indispensable pour des recherches ultérieures (*).

On serait assez tenté de croire tout d'abord que toute substance rouge doit produire un effet analogue à celui de la fuchsine, et

(*) C'est jusque là que j'avais, dès 1864, conduit la question. J'expliquerai, dans l'introduction du mémoire, par quelles circonstances je fus arrêté et pourquoi je l'ai abandonnée jusqu'à ce que j'eusse trouvé un collaborateur pour la reprendre. Ce collaborateur, je l'ai rencontré dans M. Spring, qui voulut bien en recommencer l'étude avec moi. Nous l'avons poursuivie en commun jusqu'aux résultats définitifs que nous allons faire connaître.

qu'une substance d'une autre couleur, violette, par exemple, n'aurait aucune action favorable. Il n'en est rien. Le violet d'aniline, l'éosine qui est orangée, corrigeant aussi le daltonisme, quoique dans une mesure moindre; et un fragment de vitre colorée en rouge par l'oxyde cuivreux n'amène d'autre résultat que de ternir toutes les couleurs sauf le rouge. Ces substances seules fournissent les résultats merveilleux décrits plus haut qui, vues au spectroscope, éteignent la région verte du spectre et rien qu'elle. La portion éteinte par la fuchsine est remarquable par la netteté de ses délimitations. On peut donc tirer cette conclusion que c'est la présence de ce vert qui rend certains yeux peu sensibles aux oppositions des teintes colorées. Rapprochons toutefois de ce fait un autre d'une nature différente. Parmi nos rubans de soie, il en est un dont la teinte porte le nom (donné par le fabricant) de *vert malachite*. Quand celui de nous qui possède une vue anomale a contemplé ce vert pendant quelques instants, deux rubans qu'il est assez disposé à confondre, un rouge cerise et un certain gris plombé, deviennent pour lui visiblement distincts.

On était dès lors conduit à se demander si, en affaiblissant les rayons autres que les verts, on ne produirait pas des daltoniens artificiels. Nous expérimentâmes une solution aqueuse de chlorure de nickel au titre de $1/23$; et, sous une certaine épaisseur, celui de nous qui a une vue normale vit le violet devenir bleu, le rouge devenir brun et la nature prendre une certaine teinte uniforme où l'éclat faisait défaut. Une plaque taillée dans une tourmaline verte donna un résultat identique. Mais ici encore, il ne faudrait pas croire que toute substance qui présente à l'œil la même teinte que le vert d'une solution de chlorure de nickel, puisse lui être substituée. Les verts composés, par exemple, avec du bleu et du jaune ne donnent rien; les solutions vertes de sulfate de chrome se sont montrées impuissantes; et des solutions acides de sels de cuivre, qui fournissent un plus beau vert encore que le nickel, ne peuvent le remplacer parfaitement. Par contre, nous avons en notre possession un morceau de verre coloré au moyen du cuivre qui jouit au plus haut degré de la propriété de rendre daltoniennes les personnes qui ne le sont pas. Disons tout de suite que le spectre solaire, vu à travers le chlorure de nickel, est rogné à ses deux extrémités rouge et violette et que, si l'on augmente suffisamment l'épaisseur de la solution, on finit par

n'y laisser subsister qu'une bande verte correspondant exactement au trou que la fuchsine y creuse.

Il a été dit que la fuchsine, sous une épaisseur convenable, ne modifie que d'une manière peu sensible pour les daltoniens les couleurs autres que le rouge et le violet. De même le chlorure de nickel, pour les non-daltoniens, n'a d'action bien marquée que sur ces deux dernières couleurs.

En revanche, des épaisseurs même considérables de la solution verte n'apportent qu'un léger trouble à l'harmonie des couleurs telles que les voient les yeux anomaux; et réciproquement, les yeux normaux, en face d'objets diversément colorés, éprouvent les mêmes sensations, qu'ils les contemplent ou non à travers des doses faibles de fuchsine; et des doses plus fortes n'ont d'autre effet que de donner encore un peu plus d'éclat à l'écarlate.

Si donc on résume par une image ces premiers résultats, on peut dire que les daltoniens ont dans l'œil comme du chlorure de nickel, ou encore que les non-daltoniens ont dans l'œil comme de la fuchsine.

Il ne s'agit plus que de vérifier si la fuchsine rétablit chez un daltonien artificiel sa vue normale. C'est ce qui a lieu. Lorsqu'une personne jouissant d'une vue ordinaire a interposé entre son œil et les rubans assez de chlorure de nickel pour que les rubans, soit rouge et brun, soit violet et bleu, lui semblent ou bruns ou bleus, si, tout en laissant les choses en état, elle interpose en outre de la fuchsine sous une épaisseur appropriée, les nuances reparaissent avec leurs caractères distinctifs.

Ces deux substances fondamentales et celles qui jouissent de propriétés analogues, présentent, à l'analyse spectrale, une particularité que nous devons mettre en relief. La fuchsine, a-t-il été dit, entame le spectre par son milieu et y projette une ombre qui, transparente dans le début, laisse percer la couleur; mais à mesure qu'on augmente l'épaisseur ou la concentration du liquide, cette ombre devient de plus en plus opaque, s'élargit de part et d'autre, et finit par ne laisser subsister que du violet et du rouge; le violet lui-même s'éteint, et le rouge ne disparaît qu'en tout dernier lieu. Le chlorure de nickel, au contraire, attaque le spectre par ses deux extrémités, et les bandes sombres vont en se resserrant jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une lueur verte qui est la dernière à s'évanouir. Si l'on ima-

gine que le spectre ait la forme circulaire et que l'on ferme le cercle au moyen du pourpre qui est précisément la couleur de la fuchsine, le chlorure de nickel et la fuchsine ont sur ce spectre des effets analogues, et la marche de leurs actions est semblable, bien qu'en des sens opposés.

On pourrait croire que des liquides colorés, jaunes ou bleus, par exemple, seraient en état de produire un daltonisme d'une espèce spéciale. Il semble qu'il n'en soit pas ainsi, et que cette affection tienne aux caractères propres du vert spectral et de sa couleur complémentaire.

Ces caractères, nous avons essayé de les préciser par des expériences diverses. Ainsi, nous avons éclairé nos étoffes avec des flammes diversement colorées. Les flammes verdâtres ont le privilège de rapprocher le violet du bleu et le rouge du brun pour les yeux normaux, et les flammes rougeâtres (celle notamment d'une lampe d'Argant), de donner au rouge et au violet un éclat que les daltoniens n'y trouvent pas à la lumière diffuse. C'est ce que Dalton avait déjà remarqué. La lumière directe du soleil jouit, sous ce rapport, à un degré assez faible, il est vrai, de la même propriété.

Parvenus à ce point, nous n'avions pas encore complètement élucidé le problème. Les daltoniens, disons-nous plus haut, ne voient généralement dans le spectre solaire que deux couleurs, le bleu et le jaune. La ligne de démarcation de ces deux couleurs est indécise et flottante, passant tantôt au bleu, tantôt au jaune, et elle tombe à la limite du vert. Comme l'interposition d'une couche suffisante de fuchsine fait apparaître vers cet endroit une bande qui, d'abord colorée et d'un éclat moyen entre le bleu et le jaune, ne tarde pas, sous une épaisseur plus forte de liquide, à s'élargir et à passer au noir, on pourrait s'attendre à ce que le chlorure de nickel interposé entre un œil normal et le spectre effaçât les nuances que celui-ci présente et ne laissât subsister que deux couleurs nettement tranchées. Mais, comme on le sait déjà, ce n'est pas ainsi que les choses se passent. La solution de nickel rogne les deux extrémités du spectre qui se rétrécit au fur et à mesure qu'on donne plus d'épaisseur à la solution, la partie non altérée, ou du moins faiblement obscurcie, conservant sa coloration. C'est que, en effet, les couleurs spectrales ne sont pas susceptibles d'être modifiées. Les milieux transparents les arrêtent ou les laissent passer, mais ne les changent pas. Or, de toute nécessité,

il fallait arriver à transformer pour un œil normal le spectre à six couleurs en un spectre bicolore et nous assurer par ce moyen si le vert joue réellement le rôle que nous lui assignions. Ce but a été atteint. Pour cet effet, il ne sert pas d'examiner le spectre à travers des milieux colorés qui en éteignent une partie, il faut le regarder tout en soumettant la rétine à l'action d'une autre lumière vivement colorée. Voici, en deux mots, comment cette idée a été réalisée. La lunette porte-échelle d'un spectroscope à quatre prismes étant installée de manière que l'on perçoive l'image de l'échelle réfléchie par une des faces du dernier prisme et dessinée sur le spectre, l'on interpose entre la lunette et la source lumineuse qui l'éclaire, une épaisseur convenable de chlorure de nickel, puis on enlève l'échelle. De cette façon, ce n'est plus elle que le prisme réfléchit, mais une lumière verte plus ou moins vive, et c'est sur la rétine modifiée par l'action de cette lumière que le spectre de dispersion vient se peindre. Le violet et une partie du vert deviennent du bleu, le rouge et l'autre partie du vert passent au jaune; et il est facile d'obtenir l'épaisseur de vert requise pour que l'on ne voie plus dans le spectre que deux couleurs, bien que son étendue n'ait point diminué.

Ayant soumis à la même expérience la fuchsine, chose à coup sûr imprévue, elle produisit pour les yeux normaux le même effet que le vert de nickel, le spectre devint bicolore, avec cette seule différence que les couleurs définitives furent le violet pourpré et l'orangé rougeâtre. Disons encore qu'aucune des couleurs de ces spectres bicolores n'appartient, à proprement parler, au spectre normal.

Nous voilà donc arrivés, on le voit, à constater une analogie singulière dans les propriétés du vert et du pourpre. Naturellement nous avons été tentés de rapprocher nos résultats de ceux obtenus par M. Chastaing (*). On le sait, ce physicien a reconnu à la couleur verte des propriétés différentes de celles des autres couleurs du spectre solaire sous le rapport de l'action photochimique exercée sur les corps organiques. Ainsi, tandis que la partie violette et bleue du spectre provoque des phénomènes de réduction, la partie rouge et orangée donne, au contraire, naissance à des phénomènes d'oxydation, et dans la région verte du spectre se ferait le passage de l'ac-

(*) CHASTAING, *Annales de chimie et de physique*, t. XI, série 5, 1877, p. 145.

tion oxydante à l'action réductrice. Mais comme nos recherches n'ont pas encore complètement abouti, et que cette face de la question nous entraînerait hors des limites de notre sujet, nous nous réservons d'en parler dans un mémoire subséquent.

Pour être complets, ajoutons que nous ne sommes pas parvenus à transformer, par l'intermédiaire de la fuchsine employée comme il vient d'être dit, le spectre bicolore des daltoniens en une bande septicolore. Mais nous ne pouvons, pour le moment, accorder aucune signification à notre insuccès qui peut être dû, entre autres, aux difficultés de ce genre d'expériences et à l'insuffisance de nos installations.

Tirons néanmoins une conclusion générale à laquelle on est déjà arrivé par d'autres voies, mais qui semble ressortir spécialement encore des faits exposés : c'est que les sensations de couleurs reposent en partie aussi sur des effets de contraste. Sans cela on ne s'expliquerait nullement comment l'interposition d'une substance fortement colorée, telle que la fuchsine, et absorbant, par conséquent, une forte partie de lumière, donne, pour les daltoniens, une vivacité inattendue et extraordinaire au rouge et au violet sans altérer notablement celle des autres couleurs, ni comment, après la double interposition de fuchsine et de nickel, les nuances reparaisseaux yeux normalement constitués avec presque tout leur éclat habituel. Les effets de la peinture n'ont d'ailleurs pas d'autre fondement.

Les yeux normaux sont-ils identiquement semblables? La sagesse des nations a déjà dit qu'il ne faut pas disputer des couleurs, et que chacun les voit à sa manière. Nous sommes maintenant en mesure de vérifier cette présomption. De même qu'il y a des degrés dans le daltonisme, il y a des degrés dans le non-daltonisme. En d'autres termes, de même que les différents daltoniens que nous avons expérimentés se corrigeaient au moyen d'épaisseurs plus ou moins considérables de fuchsine, de même le daltonisme artificiel s'obtient au moyen de doses plus ou moins fortes de chlorure de nickel. Le spectre se montre sous des aspects divers aux différentes personnes; les unes y voient plus de bleu et de jaune, les autres plus de violet et de rouge; les unes le voient plus étendu, les autres moins. Enfin il y en a qui voient du violet là où la plupart voient du rouge. Ce dernier phénomène, que nous a présenté un de nos collègues, nous a frappés. Mais l'un de nous a pu le reproduire sur lui-même. Il lui

suffisait d'arrêter pendant environ dix-huit secondes son regard sur le jaune du spectre, pour que, le dirigeant ensuite sur le rouge, il vit celui-ci violet. Ce fait se rattache à des phénomènes bien connus; en le rapprochant de ceux que nous avons étudiés, on voit que les prétendus jugements erronés peuvent reposer uniquement sur une sensibilité prépondérante pour telle ou telle espèce de lumière. De là cette autre conclusion : le daltonisme, sous toutes ses formes, peut être considéré comme n'étant que la simple exagération exceptionnelle d'une particularité qui se trouve dans toutes les vues à un degré plus ou moins prononcé. Nous disons *exceptionnelle*; car il va de soi que si la majorité des hommes ne voyaient que deux couleurs dans le spectre, ce seraient les autres qui passeraient pour avoir une vue imparfaite. En quoi cependant on aurait tort; car on peut dire que les organes les mieux constitués sont ceux qui font apercevoir les plus légères oppositions. Il ne faut pas oublier d'ailleurs que les daltoniens ont, en général, une grande sensibilité pour les nuances et qu'ils voient des ombres ou des différences de teintes là où la plupart n'en voient pas.

C'est pour ces raisons que nous avons conservé à cette affection la dénomination de *daltonisme* qui rappelle un grand nom et qui ne préjuge rien, la préférant, entre autres, à celle de *chromatopseudopsie*, c'est-à-dire vue fausse des couleurs, qui implique cette affirmation qu'il y a une manière vraie de voir les couleurs. Une sensation ne peut être fausse; elle ne peut être qu'imparfaite. Il est certain que celui qui ne voit pas une différence qu'un autre constate a une vue moins parfaite que celui-ci. Mais qui pourrait répondre que là où ce dernier n'aperçoit qu'une couleur uniforme, un œil mieux organisé ne verrait pas encore des tons délicatement nuancés?

Cette dernière considération nous ramène au côté artistique de la question. La peinture, en effet, a pour but d'imiter la nature et ses aspects lumineux au moyen de couleurs dont le principe colorant est d'une composition différente de celui des couleurs imitées. Or, si un daltonien peut s'aviser de peindre des arbres rouges parce que la couleur qu'il étend sur sa palette lui paraît la même que la verdure du feuillage, qui nous assure que, pour d'autres yeux que les nôtres, pour des yeux plus perfectionnés, ceux de nos descendants peut-être, le jaune, l'ocre, le bleu, le vert dont on se sert dans les arts, ne paraîtraient pas tout différents du jaune, du brun, du bleu, du vert de la nature vivante?

Quoi qu'il en soit, il est possible maintenant de comparer sûrement et fidèlement les différentes vues sous le rapport du sens des couleurs. Le chlorure de nickel et la fuchsine — et d'autres substances encore au besoin — donneront la mesure exacte des différences. Ainsi une brèche se trouve faite dans ce mur qui sépare en chacun de nous le *for intérieur* sensible de celui des autres hommes. Les sensations de deux personnes ne sont pas toutes incommunicables et incomparables : celles de couleurs se laissent échanger. Certes, en raisonnant avec toute la rigueur d'une logique inflexible, on peut encore éléver des doutes sur la ressemblance entre les sensations d'un daltonien par nature et celles d'un daltonien artificiel. Mais l'occasion peut se présenter de les faire disparaître. Si, par exemple, il se rencontraient des individus qui auraient un œil normal et un œil daltonien, rien ne serait plus facile que de contrôler la valeur de nos résultats. Il suffit même qu'ils ne soient pas également daltoniens des deux yeux. Or ces cas ne doivent pas en somme être relativement plus rares que ceux d'une myopie ou d'un presbytisme inégal de ces deux organes. M. Preyer (*) en cite un qui fut porté à sa connaissance par M. Woinow (de Moscou).

Un dernier mot. Les recherches que nous venons de résumer montrent qu'il y a encore beaucoup de choses à découvrir pour permettre de donner une théorie plausible, sinon définitive, du sens des couleurs. Nous avons fait quelques pas dans cette voie; nous avons tenté de formuler une autre hypothèse que celle de Young-Helmholtz pour expliquer le genre d'affection que nous venons d'étudier. Mais nous nous réservons de l'exposer plus tard, ne croyant pas devoir compliquer davantage cette note destinée principalement à faire connaître des faits nouveaux et les résultats positifs de nos expériences.

(*) PREYER, *Centralblatt*, février 1872.

Sur la dilatation du soufre, du sélénum et du tellure.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. II, n° 8, pp. 88-109, 1861.)

En 1869, Fizeau (*) fit connaitre le résultat de ses recherches sur la dilatation d'un grand nombre de corps.

On sait, d'après ce physicien, que l'on peut ranger les corps en diverses classes d'après les particularités qu'ils présentent pendant la dilatation : ainsi, l'une de ces classes renferme les corps cristallisant dans le système cubique et les autres classes comprennent tous les corps appartenant à un autre système cristallin.

Les corps de la première classe ont un coefficient de dilatation égal dans toutes les directions ; les autres, au contraire, se dilatent d'une manière inégale dans la direction des axes cristallins. Des métaux tels que l'étain, le zinc, le cadmium, etc., donnent même, par fusion, des barres où l'on trouve aussi cette inégalité de la dilatation dans diverses directions, car, pendant la cristallisation de la masse fondue, il y a toujours une orientation partielle des cristaux ; celle-ci a pour effet de disposer, dans une même direction, les axes cristallographiques de mêmes propriétés.

En examinant les nombres qui expriment, d'après les recherches de Fizeau, la *dilatation linéaire de 0° à 100°* des substances qui furent étudiées, on découvre la trace d'une relation sur laquelle je désire appeler l'attention parce que, à ma connaissance du moins, elle n'a pas encore été signalée *d'une manière explicite*.

Fizeau a trouvé, pour le soufre, le sélénum et le tellure, les

(*) *Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, t. LXVIII, p. 125.

nombres suivants, exprimant l'augmentation de l'unité de longueur de 0° à 100° :

Soufre de Sicile	0,006748
Sélénum	0,003792
Tellure.	0,001732

c'est-à-dire que la dilatation de ces éléments va en diminuant rapidement du soufre au tellure.

Si l'on multiplie les nombres précédents par le poids atomique du soufre, du sélénum et du tellure, on arrive aux résultats que voici :

$$\begin{aligned}0,006748 \times 32 &= 0,215936 \\0,003792 \times 78 &= 0,295776 \\0,001732 \times 127 &= 0,219964\end{aligned}$$

c'est-à-dire que, pour le soufre et le tellure, on arrive à deux nombres concordant d'une manière très satisfaisante, et, pour le sélénum, le produit n'est pas éloigné d'être le même aussi, puisque la différence ne commence à paraître que dans un chiffre de deuxième ordre.

Plusieurs relations ont déjà été signalées entre les coefficients de dilatation des corps et d'autres grandeurs caractéristiques, et, chose curieuse à constater, elles ont été indiquées, presque en même temps, par quatre physiciens différents.

Ainsi, en 1876, M. P. De Heen (*) a fait connaître à l'Académie que *pour les métaux appartenant à un même groupe naturel, le produit du coefficient de dilatation par la température absolue de fusion est une quantité constante*; et aussi que *le produit du coefficient de dilatation des liquides appartenant à une même série homologue, par la température d'ébullition, est aussi une quantité constante*.

Ce travail de notre compatriote ne fut sans doute pas assez connu puisque, en 1879, M. Wiebe (**) à Berlin, M. Pictet (***) à Paris et,

(*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, t. XLI, 2^e série, p. 1019.

(**) *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. XI, p. 610; t. XII, p. 1761, et t. XIII, p. 1258.

(***) *Comptes rendus*, 1879, t. LXXXVIII, p. 853.

cette année même, M. Schröder (*) à Munich, énoncèrent des propositions semblables et même identiques.

M. Wiebe, qui s'est plus particulièrement occupé de la question, a fait connaître encore d'autres relations. Il s'est rencontré, là aussi, avec M. De Heen.

Voici, en effet, les résultats principaux des observations de M. Wiebe :

1^o *La dilatation absolue des atomes est une fonction périodique des poids atomiques.*

Par « dilatation absolue des atomes » Wiebe comprend le nombre qu'on obtient en divisant le *volume atomique* d'un corps par le coefficient de dilatation.

2^o *Dans les séries homologues, les produits des coefficients de dilatation par la température absolue d'ébullition, sont multiples de nombres constants.*

Ce qui rappelle la loi de P. De Heen.

3^o *Il existe une relation simple entre la chaleur spécifique et la dilatation des corps solides.*

MM. Wiebe et Pictet ont déduit leurs résultats des expériences faites par d'autres physiciens; celles de Fizeau ont servi surtout de point de départ à M. Wiebe.

On voit, par le peu qui précède, que la relation, si simple, entre le poids atomique du soufre, du sélénium et du tellure et la dilatation de ces corps, n'a pas été mise en évidence. Implicitement renfermée dans la première proposition de Wiebe, elle ne s'en dégage pourtant pas d'une manière claire, puisque le rapport de la dilatation absolue des atomes au poids atomique est exprimé par :

$$\begin{aligned}1005 &\text{ pour le soufre,} \\624 &\quad - \quad \text{sélénium,} \\343 &\quad - \quad \text{tellure (voir Wiebe),}\end{aligned}$$

tandis que le produit de la dilatation de 0° à 100° de ces trois corps, par le poids atomique, est constant.

(*) *Sitzungsberichte d. math. phys. Classe der K. B. Akademie der Wissenschaften zu München*, 1881, p. 63.

Il importe que des relations de la portée de celle que je viens de rappeler ne s'appuient pas sur un petit nombre d'expériences, mais qu'elles soient contrôlées par un nombre suffisant d'observations. Alors seulement on pourra en apprécier la justesse.

Guidé par cette considération, j'ai entrepris d'étudier, par l'expérience, la dilatation des corps qui peuvent être directement comparés entre eux, c'est-à-dire de ceux qui, chimiquement différents, se rapprochent le plus par leurs propriétés physiques : je veux parler des *substances isomorphes*. Il est clair que ces substances se prêteront mieux que d'autres à la solution de la question de savoir s'il existe une relation entre la dilatation et le poids atomique.

Cependant, avant de procéder à cette étude, j'ai déterminé la dilatation du soufre, du sélénium et du tellure, en vue de contrôler le point de départ de ces recherches, en d'autres termes, pour vérifier si la relation déduite des expériences de Fizeau se maintient.

C'est cette partie de mon travail que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie.

Pour plus de simplicité, j'exposerai d'abord les résultats obtenus, puis je ferai connaître le détail des expériences que j'ai faites.

Résultats.

J'ai déterminé la dilatation du soufre pur, préparé comme il sera dit plus loin, du sélénium pur et du tellure pur.

L'augmentation de volume de 0° à 100° est la suivante :

Pour le soufre	0,035408
— sélénium.	0,017510
— tellure	0,010634.

Si l'on multiplie ces nombres par les poids atomiques respectifs, on obtient :

$$0,035408 \times 32 = 1,2330$$

$$0,017510 \times 78 = 1,3657$$

$$0,010634 \times 127 = 1,3305.$$

Ainsi, pour le sélénium et le tellure, la vérification est aussi satis-

faisante que possible, tandis que pour le soufre on obtient un nombre trop petit de près de 10 %.

Dans le résultat déduit des expériences de Fizeau, nous avons vu le sélénium faire exception, et non le soufre, puisque nous étions arrivé aux nombres suivants :

0,215936 pour le soufre,
0,29577 — sélénium,
0,219964 — tellure.

On ne doit pas perdre de vue, pour juger la valeur de cette différence, que les expériences de Fizeau sur la dilatation de ces substances n'ont été faites qu'à des températures comprises entre 0° et 40°, tandis que les miennes ont été poussées jusque près de 90°. Les nombres donnés par Fizeau, pour exprimer la dilatation jusque 100°, sont donc *une extension par le calcul* d'observations qui se sont arrêtées à 40°. Ils ont un caractère plus hypothétique que les miens.

En outre, il est clair que pour vérifier rigoureusement la relation qui paraît exister entre la dilatation des corps et leurs poids atomiques, il faudrait pouvoir déterminer l'augmentation de volume entre des limites de température correspondant à des états homologues des corps. Ces limites s'indiquent d'elles-mêmes, mais elles nous sont malheureusement inaccessibles : l'une d'elles, véritable point de départ des phénomènes calorifiques, serait le zéro absolu, et l'autre serait le point de fusion, puisque, pendant la liquéfaction des corps, il s'accomplice en eux un changement équivalent dans leur cohésion.

En mesurant l'augmentation de volume entre 0° et 100° de trois substances telles que le soufre, le sélénium et le tellure, dont les points de fusion diffèrent l'un de l'autre de 150° et de 250°, on doit arriver à des résultats peu comparables entre eux.

Telle est peut-être l'origine de la différence que l'expérience révèle; mais il est clair qu'on ne peut pas considérer la question comme résolue.

Si l'on compare, d'autre part, les résultats numériques que j'ai obtenus à ceux de Fizeau, on voit que les nombres de Fizeau sont beaucoup plus petits que les miens.

En effet, la dilatation *linéaire* de 0° à 100° est, d'après Fizeau :

0,006748 pour le soufre,
0,003792 — sélénium,
0,001732 — tellure.

On en déduit la dilatation cubique :

0,020244
0,014376
0,005196,

tandis que j'ai obtenu :

0,035408
0,017510
0,010634.

Pour le sélénium et le tellure, la différence entre mes nombres et ceux de Fizeau est presque la même :

0,006234 pour le sélénium,
0,005438 — tellure,

tandis que pour le soufre elle est

0,015164.

Cette différence est donc d'autant plus faible que la substance a un point de fusion plus élevé. Comme je me suis plus approché du point de fusion du soufre (111°) dans mes expériences que ne l'a fait Fizeau, il est assez plausible de conclure que l'écart existant entre nos résultats provient de ce que la dilatation a été mesurée entre des limites de température différentes.

La conclusion utile à tirer de ces faits, c'est qu'il est prématué de déduire d'observations qui ont eu lieu entre des limites arbitraires de température, les lois de la dilatation. En un mot, les résultats que Wiebe a obtenus par l'étude des nombres de Fizeau pourraient se modifier si l'on connaissait la dilatation des corps depuis le zéro absolu jusqu'au point de fusion.

Une autre circonstance influe puissamment aussi sur la dilatation.

Le coefficient de dilatation moyen de 0° à 100° du soufre pur cristallisé du sulfure de carbone a été trouvé égal à 0,00055408, ainsi que je l'ai dit plus haut.

Or, H. Kopp (*), qui a déterminé la dilatation du soufre non seulement à l'état solide, mais encore pendant son passage à l'état liquide, est arrivé au résultat suivant :

$$\delta = 0,0002903,$$

0 à 100

qui est inférieur au mien.

Ici, le seul facteur différent était la nature du soufre. H. Kopp avait employé du soufre natif de Sicile. J'ai répété mes expériences en me servant aussi du soufre de Sicile et je suis arrivé au résultat que voici :

$$\delta = 0,0002605,$$

0 à 100

qui concorde assez bien avec celui de Kopp.

Il est donc vrai que deux substances, pures toutes deux, peuvent avoir des coefficients de dilatation bien différents, selon l'état sous lequel elles sont examinées. Fizeau avait déjà montré, en étudiant la dilatation du diamant et du graphite, que les corps présentent des dilatations différentes dans leurs différents états allotropiques. Le soufre cristallisé du sulfure de carbone étant identique, au point de vue cristallographique, au soufre de Sicile, il paraîtrait que cette différence dans la dilatation des corps ne bornerait pas ses manifestations aux états allotropiques, mais qu'elle serait encore sensible pour des états plus voisins.

Revenons à la relation signalée entre la dilatation des corps et leur poids atomique.

Si l'on accepte comme exacte la dilatation que j'ai trouvée, on observe, comme je l'ai déjà dit, que le sélénium et le tellure ont un coefficient de dilatation exactement en relation inverse avec leur poids atomique ; pour le soufre, dont la dilatation a été mesurée trop

(*) *Ann. d. Chemie u. Pharm.*, t. XCIII, p. 129.

près du point de fusion relativement au sélénium et au tellure, le fait ne se vérifie pas. En étendant cette observation, on est conduit à se demander si les autres corps dont on connaît la dilatation pour des limites de température plus ou moins comparables — c'est-à-dire assez également éloignées de leur point de fusion — ne présenteraient pas une relation semblable.

En fait, on trouve pour le nickel et le cobalt, d'après Fizeau, de 0° à 40° :

$$\delta = 0,0001279 \text{ pour le nickel}$$

et

$$\delta = 0,0001236 \text{ pour le cobalt,}$$

valeurs identiques dans les limites des erreurs d'observation ; d'autre part, ces métaux ont même poids atomique, 59.

Le fer et l'aluminium, qui ont plusieurs points de contact sous le rapport chimique, donnent de 0° à 100° les dilatations

$$0,001208 \text{ pour le fer}$$

et

$$0,002336 \text{ pour l'aluminium.}$$

En multipliant ces nombres par les poids atomiques respectifs, on a

$$0,001208 \times 56 = 0,067648$$

$$0,002336 \times 27,3 = 0,0637738,$$

c'est-à-dire qu'on arrive encore à des nombres près d'être identiques.

Pour les autres éléments dont nous connaissons la dilatation, la relation n'est pas si simple.

On doit conclure de ce qui précède qu'il paraît exister une relation entre la dilatation et le poids atomique des corps simples ; pour certains d'entre eux, tels que le soufre, le sélénium et le tellure, le nickel et le cobalt, le fer et l'aluminium, la dilatation est inversement proportionnelle au poids atomique.

Ce fait peut être exprimé autrement, si l'on veut le comparer à la loi de Dulong et Petit sur les capacités calorifiques, qu'il rappelle

d'ailleurs très bien : pour les groupes de corps précités, la dilatation par atome est constante.

Sous cette forme, on entrevoit la possibilité de déterminer le nombre d'atomes renfermés dans une molécule d'un corps solide, détermination qui a encore échappé à tous nos moyens d'investigation.

Je ne développerai pas cette proposition actuellement, parce que les points sur lesquels on doit s'appuyer ne sont pas encore établis d'une manière assez positive. Je me propose d'ailleurs d'y revenir plus tard, si les résultats des expériences confirment ces vues.

Un mot encore.

Si l'on combine la relation que je viens de faire connaître avec la loi de De Heen et Pictet, on trouve que pour les corps qui nous occupent (soufre, sélénium et tellure; nickel et cobalt, fer et aluminium), les points de fusion sont une fonction simple des poids atomiques.

En effet, si δ , δ' , $\delta''\dots$ représentent les dilatations de corps différents entre des limites données de température, F , F' , $F''\dots$ leur point de fusion, p , p' , $p''\dots$ leur poids atomique, on a

$$\delta F = \delta' F' = \delta'' F'' \text{ (loi de De Heen);}$$

or nous venons de voir que

$$\delta p = \delta' p' = \delta'' p'',$$

d'où

$$\frac{F}{p} = \frac{F'}{p'} = \frac{F''}{p''} \quad \text{c. q. f. d.}$$

Comme vérification, nous pouvons calculer le point de fusion du sélénium et du tellure, étant donné le point de fusion du soufre (111°), les poids atomiques étant connus d'ailleurs.

On trouve

270° pour le sélénium

et

440° pour le tellure.

Or, le point de fusion du sélénium est difficile à déterminer par l'expérience, parce que ce corps se ramollit beaucoup avant de fondre, mais tous les chimistes sont d'accord pour le placer aux environs de 250°; quant au tellure, il fond en effet vers 450°.

Détail des expériences.

PRÉPARATION DES SUBSTANCES.

Pour obtenir du soufre exempt d'hydrogène et d'acide sulfhydrique, j'ai traité du chlorure de soufre par de l'hyposulfite de potassium. Le soufre, devenu libre, peut être lavé avec facilité. Il a été fondu, puis soumis à deux cristallisations du sulfure de carbone. Enfin les cristaux les plus transparents ont été recueillis, concassés et chauffés à 100° pendant près de deux jours, pour les débarrasser du sulfure de carbone qu'ils auraient peut-être emprisonné.

Le sélénium et le tellure ont été préparés d'après les indications que M. Stas a bien voulu me donner : qu'il me soit permis de lui réitérer ici l'expression de ma gratitude.

Le sélénium du commerce a été d'abord transformé en chlorure, à l'aide d'un courant de chlore *sec* en *grand excès*, pour entraîner, à l'état de chlorure, tout le soufre contenu dans la substance employée. A cette fin, le chlorure de sélénium a été chauffé encore dans un courant de chlore pendant quelques heures et finalement volatilisé. La tension de vapeur du chlorure de soufre est de beaucoup supérieure à celle du chlorure de sélénium ; le chlore finit donc par l'entraîner complètement.

Le chlorure de sélénium a été repris par de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique et réduit ensuite par du fer pur. Le sélénium a été lavé à l'eau bouillante acidulée par de l'acide chlorhydrique, puis séché et distillé dans un courant d'anhydride carbonique.

Le sélénium vitreux ainsi obtenu a été maintenu ensuite, pendant plusieurs heures, à une température de 150°-140°, pour le transformer dans la variété cristalline la plus stable et la plus dense.

Quant au tellure, il a d'abord été transformé en acide tellureux par l'action de l'acide nitrique, puis en tellurite de potassium qui a été réduit, à chaud, par le carbone.

Le tellurure de potassium obtenu a été dissous dans une lessive de

potasse caustique et soumis à l'action d'un courant d'air. Le tellure précipité a été lavé, séché et fondu. Il avait un éclat métallique beaucoup plus blanc que celui du tellure que l'on voit généralement.

MÉTHODE SUIVIE.

J'ai fait usage d'un thermomètre à poids pour la détermination de la dilatation.

Ce thermomètre était formé d'un petit ballon en verre au col duquel s'adaptait exactement, par rodage, un bouchon-tube se terminant par une branche capillaire.

Pour remplir le thermomètre chargé de la substance à examiner, j'ai fait choix de l'*eau pure*. C'est d'ailleurs le seul liquide sur lequel le soufre, le sélénium et le tellure soient sans action chimique, ou, du moins, sans action très sensible, car j'ai constaté que le soufre, au moins, agit déjà sur l'eau, après un contact de trois à quatre heures, à la température de 60°. L'eau colore alors en noir une solution de sulfate de cuivre ammoniacal. Je n'ai cependant pas pu m'apercevoir, dans les observations sur les dilatations, d'une perturbation provenant de ce fait.

Il est inutile d'ajouter que *tout l'air* qui se trouve dissous dans l'eau a toujours été complètement expulsé en faisant bouillir, dans le vide et sur la substance, l'eau qui se trouvait dans le thermomètre. Le départ complet de l'air est très lent et demande souvent de *quinze à vingt heures d'ébullition de l'eau*.

Le thermomètre à poids, chargé de la substance et de l'eau, était porté ensuite à une température constante pendant trois à quatre heures dans une étuve à triple enveloppe : la première servait de passage à de la vapeur d'éther, ou bien à de la vapeur d'acétone, d'alcool ou d'eau selon la température à produire. Les autres enveloppes étaient bourrées d'étope pour diminuer le refroidissement.

La vapeur qui avait circulé dans la première enveloppe était condensée dans deux réfrigérants inclinés et le liquide retournait à la chaudière.

Il est facile, de cette manière, de maintenir une température constante pendant un temps très long, si la pression barométrique ne vient pas à changer ; on peut être convaincu que toutes les parties du thermomètre à poids sont également chauffées.

On verra, par les résultats des expériences, que deux pesées du thermomètre à poids, se rapportant à deux déterminations à même température, n'ont jamais différé d'un milligramme.

Les résultats des observations ont été tracés graphiquement, à une échelle telle que les milligrammes étaient représentés par des millimètres et les dixièmes de degré par des demi-millimètres. En faisant passer ensuite une courbe *moyenne* par les points donnés par les observations, on obtenait les éléments nécessaires pour calculer les volumes à des températures équidistantes de 0, 20, 40, 60, 80 et 100°.

Ces calculs étant tout élémentaires, il est inutile d'en parler. Quant à la dilatation du verre du thermomètre, elle a été déterminée par la méthode ordinaire.

Résultats.

Soufre cristallisé du sulfure du carbone. — Tableau des observations.

Poids du soufre employé, 9gr3630. — Poids du thermomètre vide, 6gr1840.

Tempé- ratures.	Poids du soufre et de l'eau	Poids de l'eau écoulée	Tempé- ratures.	Poids du soufre et de l'eau	Poids de l'eau écoulée.
13,70	18,1964	0	11,60	18,1094	0,0802
14,80	18,1944	0,0023	12,80	18,1056	0,0908
16,30	18,1911	0,0030	12,80	18,1069	0,0901
16,40	18,1908	0,0036	13,10	18,1044	0,0920
17,05	18,1890	0,0074	18,10	17,9734	0,2230
21,30	18,1792	0,0262	18,10	17,9727	0,2240
36,10	18,1324	0,0640	68,10	17,9730	0,2230
36,40	18,1316	0,0648	71,00	17,9814	0,2450
37,00	18,1290	0,0674	83,20	17,8634	0,3330

D'où l'on obtient les éléments servant à calculer les nombres du tableau suivant :

Soufre cristallisé du sulfure de carbone. — Tableau des dilatations.

Températures.	Volume du soufre.	Augmentation du volume	Le volume étant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0 à :	Poids spécifiques
0	4,5723	»	1,0000	»	2,0477
20	4,5915	0,0192	1,004243	0,0002122	2,0370
40	4,6150	0,0427	1,009336	0,0002334	2,0283
60	4,6392	0,0669	1,014632	0,0002438	2,0182
80	4,6782	0,1060	1,023183	0,0002893	2,0014
100	4,7342	0,1619	1,035408	0,00035408	1,9756

Soufre de Sicile. — Tableau des observations.

Poids du soufre, 5^e1310. — Poids du thermomètre vide, 4^e3228.

Températures.	Poids du soufre et de l'eau.	Poids de l'eau écoulée	Températures.	Poids du soufre et de l'eau.	Poids de l'eau écoulée.
13,80	8,2586	0	35,20	8,2330	0,0256
14,60	8,2576	0,0010	35,25	8,2332	0,0254
14,95	8,2570	0,0016	39,90	8,2262	0,0324
16,60	8,2550	0,0036	66,50	8,1782	0,0804
21,85	8,2506	0,0080	68,00	8,1756	0,0830
33,50	8,2356	0,0230	82,00	8,1470	0,1146

Soufre de Sicile. — Tableau des dilatations.

Tempé- ratures.	Volume du soufre.	Augmen-ta- tion du volume.	Le volume étant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0 à :	Poids spécifiques.
0	2,4683	»	1,000000	»	2,0788
20	2,4803	0,0120	1,0048616	0,000243	2,0688
40	2,4928	0,0245	1,0098893	0,000247	2,0583
60	2,5054	0,0371	1,0150350	0,000250	2,0479
80	2,5183	0,0502	1,0203378	0,000254	2,0373
100	2,5326	0,0643	1,0260503	0,000260	2,0220

On voit que le soufre natif est plus dense que le soufre cristallisé du sulfure de carbone.

Voici, comme élément de comparaison, les poids spécifiques trouvés pour le soufre cristallisé du sulfure de carbone et pour le soufre natif, à 0°, par divers physiciens et chimistes.

Soufre cristallisé du sulfure de carbone.

Poids spécifiques.	Expérimentateurs.
2,063	Ch. Sainte-Claire-Deville.
2,050	Marchand et Scherrer.
1,927	Bischoff.

Moyenne : 2,0133

Soufre de Sicile.

Poids spécifiques.	Expérimentateurs.
2,062	Marchand et Scherrer.
2,070	Ch. Deville.
2,069	H. Kopp.
2,072	Mohs.
2,050	Karsten.
2,033	Brisson.

Moyenne : 2,0393

Mes résultats concordent, par conséquent, avec la moyenne des observations que l'on possédait déjà pour la température de 0°, et ils montrent, de plus, que le poids spécifique du soufre cristallisé du sulfure de carbone diminue beaucoup plus rapidement, quand la température s'élève, que celui du soufre natif.

SÉLÉNIUM NON COMPRIMÉ.

Mes observations ont été faites, en premier lieu, sur du sélénum cristallisé poreux, tel qu'il se forme quand on chauffe le sélénum amorphe, puis sur du sélénum cristallisé, broyé d'abord en poudre impalpable et reformé en blocs par une pression de 6,000 atmosphères.

Les derniers résultats doivent être plus exacts, la matière employée n'ayant pu présenter de cavités. Ce sont ces résultats qui m'ont servi précédemment.

Sélénum non comprimé. — Tableau des observations.

Poids du sélénum, 12^{gr}8000. — Poids du thermomètre, 4^{gr}3254.

Tempe- ratures.	Poids du sélénum et de l'eau	Poids de l'eau écoulée.	Tempé- ratures.	Poids du sélénum et de l'eau	Poids de l'eau écoulée.
16.00	15,7052	0	39.90	15,6830	0,0222
17.00	15,7048	0,0004	40.80	15,6806	0,0246
18.40	15,7040	0,0012	62.20	15,6312	0,0740
18.60	15,7036	0,0016	68.80	15,6308	0,0744
19.20	15,7030	0,0022	69.20	15,6302	0,0750
19.40	15,7024	0,0028	82.40	15,6026	0,1026
21.50	15,7008	0,0048	82.50	15,6030	0,1022
39.60	15,6830	0,0222	83.40	15,5962	0,1090

Sélénum comprimé. — Tableau des observations.

Poids du sélénum, 44gr3814.

Températures	Poids de selenium et de l'eau.	Poids de l'eau écoulée.	Températures	Poids de selenium et de l'eau.	Poids de l'eau écoulée.
20.3	44,6050	0	37.8	14,5480	0,0570
22.0	44,6024	0,0026	38.2	14,5470	0,0580
22.1	44,6020	0,0030	38.3	14,5036	0,0994
22.6	44,6006	0,0044	38.0	14,5024	0,1026
37.2	44,5486	0,0564	38.2	14,4982	0,1068

Tellure non comprimé. — Tableau des observations.

Poids du tellure, 15gr0937.

Températures.	Poids du tellure et de l'eau	Poids de l'eau écoulée	Températures.	Poids du tellure et de l'eau.	Poids de l'eau écoulée
13.70	18,2744	0	38.40	18,2500	0,0244
17.00	18,2716	0,0028	39.30	18,2494	0,0250
17.90	18,2716	0,0028	41.80	18,2468	0,0276
18.00	18,2710	0,0034	66.10	18,2092	0,0532
18.40	18,2706	0,0038	67.60	18,2064	0,0680
19.70	18,2700	0,0044	67.90	18,2068	0,0676
19.90	18,2694	0,0050	81.90	18,1786	0,0958
19.90	18,2698	0,0046	82.80	18,1774	0,0970
22.00	18,2678	0,0066			

Tellure comprimé. — Tableau des observations.

Poids du tellure. 43gr6658.

Températures	Poids du tellure et de l'eau	Poids de l'eau éculée.	Températures.	Poids du tellure et de l'eau.	Poids de l'eau éculée
18.10	17,0482	0	18.60	16,9822	0,0660
22.20	17,0432	0,0046	25.80	16,9830	0,0632
22.70	17,0424	0,0058	27.60	16,9798	0,0684
22.70	17,0430	0,0052	30.80	16,9570	0,0912
34.00	17,0290	0,0192	32.20	16,9342	0,0940
35.00	17,0272	0,0210	34.40	16,9306	0,0976
36.20	17,0264	0,0236			

Tellure non comprimé. — Tableau des dilatations.

Températures.	Volume du tellure.	Augmenta-tion du volume.	Le volume étant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0 à :	Poids spécifiques.
0	2,4217	»	1,000000	»	6,2322
20	2,4267	0,0050	1,0020647	0,0001032	6,2494
40	2,4324	0,0107	1,0044184	0,0001104	6,2052
60	2,4380	0,0163	1,0067308	0,0001121	6,1500
80	2,4433	0,0216	1,00891935	0,000112	6,4366
100	2,4483	0,0268	1,01106247	0,0001106	6,4640

Tellure comprimé. — Tableau des observations.

0	2,2008	»	1,000000	»	6,2549
20	2,2054	0,0046	1,002082	0,0001044	6,2449
40	2,2098	0,0090	1,004073	0,0001029	6,2294
60	2,2142	0,0134	1,006067	0,0001011	6,2170
80	2,2192	0,0184	1,008360	0,0001014	6,2030
100	2,2242	0,0234	1,010634	0,0001063	6,1891

Le poids spécifique du tellure a été trouvé, d'autre part, comme il suit :

Températures	Poids spécifiques	Expérimentateurs.
?	6,415	Klaproth.
	6,1379	Magnus.
	6,2445	Berzelius.
	6,343	Reichenstein.
Moyenne : 6,210		

Sélénium non comprimé. — Tableau des dilatations.

Tempé- ratures.	Volume du selénium.	Augmenta- tion du volume.	Le volume étant 1 à 0.	Coefficient de dilatation de 0 à 1	Poids spécifiques.
0	2,7052	»	1 000000	»	4,7312
20	2,7132	0,0080	1,002957	0,0001478	4,7176
40	2,7228	0,0176	1,006542	0,0001635	4,7010
60	2,7335	0,0283	1,010461	0,0001743	4,6826
80	2,7454	0,0402	1,014860	0,0001857	4,6623
100	2,7588	0,0536	1,019813	0,00019813	4,6396

Sélénium comprimé. — Tableau des dilatations.

0	2,3744	»	1,000000	»	4,7994
20	2,3776	0,0062	1,002614	0,0001307	4,7869
40	2,3860	0,0146	1,006156	0,0001539	4,7699
60	2,3948	0,0234	1,009867	0,0001644	4,7526
80	2,4036	0,0322	1,014422	0,0001803	4,7351
100	2,4130	0,0416	1,017510	0,0001754	4,7167

Voici, d'un autre côté, les observations qui ont été faites sur le poids spécifique du sélénum :

Températures.	Poids spécifiques	Expérimentateurs.
15	4,808	Hittorf.
45	4,760 à 4,788	Mitscherlich.
20	4,796 à 4,808	Schaffgotsch.
20	4,797	Bettendorf et Wullner.
<hr/>		
Moyenne : 17,50	Moyenne : 4,792	

Sur la dilatation des aluns.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. III, n^o 4, pp. 331-349, 1882.)

Ainsi que je l'ai fait connaître précédemment (*), j'ai entrepris l'étude de la dilatation des substances isomorphes en vue de déterminer, si possible, de quels facteurs dépend le changement de volume que subit un corps sous l'influence d'une variation de température.

Mes premières recherches dans cette direction ont été faites sur les cinq aluns suivants :

- 1^o Alun d'aluminium et d'ammonium;
- 2^o — — de potassium;
- 3^o — — de rubidium;
- 4^o — — de césum;
- 5^o — de chrome et de potassium.

Il eût été utile aussi de connaître la dilatation des aluns de fer, des aluns de manganèse et des aluns organiques (sulfate d'aluminium et de méthylammonium, éthylammonium, etc.), mais il y a impossibilité matérielle à soumettre ces corps à un examen, *les premiers se décomposant déjà à la chaleur de la main* et les aluns organiques se dissolvant dans les liquides non volatils et transparents (huile, glycérine, etc.) que l'on doit employer comme auxiliaires dans la méthode que j'ai suivie, pour arriver à la connaissance de la dilatation cubique.

Je puis me dispenser d'entrer dans les détails se rapportant à l'exécution des mesures des volumes des aluns; les appareils dont j'ai fait usage étant ceux qui m'avaient servi déjà à déterminer la

(*) Sur la dilatation du soufre, du sélénium et du tellure. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e série, t. II, 1881.)

dilatation du soufre, du sélénium et du tellure, on trouvera les renseignements nécessaires dans la note rappelée plus haut; j'indiquerai seulement ici que la dilatation des aluns a été déterminée au sein de l'huile d'olive, au moyen d'un thermomètre à poids, et de plus, fait capital du reste, que les cristaux d'alun ont été réduits chaque fois *en poudre fine* avant de servir aux mesures. L'expérience m'a montré, en effet, que si l'on emploie les aluns en fragments de cristaux, on n'arrive à aucun résultat constant dans la détermination de la dilatation. J'appelle particulièrement sur ce fait l'attention des personnes qui se proposeraient de mesurer de nouveau la dilatation des aluns; pendant près de trois mois j'ai exécuté plus de soixante mesures qui ont dû être rejetées parce qu'elles ne concordaient pas entre elles; mais du moment où je me suis servi de poudre fine d'aluns, j'ai constaté un accord très satisfaisant dans les nombres auxquels j'arrivais : c'est ce dont on pourra s'assurer par l'inspection des tableaux suivants. Il est très probable que les cristaux d'alun, en fragments un peu gros, présentent de petites fentes ou de petites vacuoles qui peuvent être cause des perturbations constatées.

Il est inutile d'ajouter aussi que l'on a toujours eu soin d'expulser absolument l'air de l'huile et de l'alun en abandonnant, pendant le temps nécessaire (de cinq à dix heures), dans le vide, le thermomètre à poids chauffé à 60°-70°.

Voici les documents des mesures effectuées :

1^o Dilatation et volume du thermomètre à poids.

Poids du thermomètre vide	6 ^{gr} 0430
— — rempli de mercure à 20°8 . . .	182 ^{gr} 8794
— — — — à 88°8 . . .	181 ^{gr} 0318
d'où le volume du thermomètre à 20°8 = 13 ^{cc} 0560	
et — — — à 88°8 = 13 ^{cc} 0594;	

L'augmentation de volume pour 1^o est donc 0^{cc}0000500.

2^o Dilatation de l'huile d'olive.

J'ai obtenu :

$$v_t = v_0 (1 + 10 \times 0,68245 t + 10 \times 0,414053 t^2 - 10 \times 0,539 t^3),$$

équation qui a servi à calculer les volumes des aluns figurant dans les tableaux suivants.

Pour comparer ce résultat à ceux qui ont été obtenus précédemment, faisons $t = 100^\circ$ dans cette équation; on obtient

$$v_{100} = v_0 \times 1,074230$$

et d'ailleurs

$$v_{100} = v_0 \times 1,078356 \text{ H. Kopp (*).}$$

$$v_{100} = v_0 \times 1,094381 \text{ Ermann (**).}$$

$$v_{100} = v_0 \times 1,082893 \text{ Spring (***)}.$$

Ces nombres ne diffèrent pas trop les uns des autres, si l'on prend en considération que l'huile d'olive fournie par le commerce n'est pas toujours identique à elle-même.

5° Dilatation des aluns.

A. Alun d'aluminium et d'ammonium. — Tableau des observations.

Poids de l'alun employé = 9314916.

Températures	Poids de l'alun et de l'huile.	MOYENNES.			
		Tempé- ratures.	Poids de l'alun et de l'huile.	Volume de l'alun.	Augmentation du volume.
14,1	16,1542				
16,0	16,1442				
17,1	16,1408	16,1	16,1448	5,8052	"
17,2	16,1400				
34,6	16,0534				
34,7	16,0528	34,8	16,0526	5,8086	0,0034
35,0	16,0514				
54,0	15,9612				
54,6	15,9586	54,4	15,9602	5,8108	0,0056
54,6	15,9610				
76,6	15,8556				
76,7	15,8548	76,6	15,8547	5,8139	0,0086
77,0	15,8536				
90,0	15,7884	90	15,7884	5,8240	0,0158

(*) Ann. d. Chemie u. Pharm., t. XCIII, 1855.

(**) Ann. von Poggendorff, t. IX, p 557.

(***) Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 2^e série, t. XXXIX, 1875.

d'où l'on calcule facilement les valeurs suivantes :

Alun d'ammonium. - Tableau des dilatations.

Températures.	Volumes de l'alun	Défauts.	Le volume étant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0° à :	Poids spécifiques.
0	5,8026	»	1,000000	»	1,6357
10	5,8042	0,0016	1,000284	0,0000284	1,6354
20	5,8059	0,0033	1,000568	0,0000284	1,6346
30	5,8070	0,0044	1,000758	0,0000279	1,6343
40	5,8085	0,0059	1,001016	0,0000254	1,6340
50	5,8100	0,0074	1,001275	0,0000235	1,6336
60	5,8116	0,0090	1,001531	0,0000218	1,6332
70	5,8130	0,0104	1,001792	0,0000206	1,6328
80	5,8148	0,0122	1,002102	0,0000193	1,6323
90	5,8212	0,0186	1,003205	0,0000136	1,6299
100	5,8336	0,0310	1,005343	0,00000343	1,6275

La dilatation des aluns n'a pas encore été déterminée; il n'est donc pas possible de comparer les résultats précédents à d'autres. Mais on possède quelques poids spécifiques de l'alun d'ammonium; nous pouvons nous en servir pour apprécier la valeur des nombres mentionnés ci-dessus et nous convaincre qu'ils concordent, autant qu'on peut le désirer, avec la moyenne des résultats obtenus jusqu'ici :

Poids spécifiques.	Températures.	Observateurs.
1,621	?	Schiff.
1,626	?	H. Kopp.
1,625	?	Playfair et Joule.
1,642	0	Pettersson.
1,653	?	Buignet.

B. *Alun d'aluminium et de potassium.* — Tableau des observations.

Poids de l'alun employé = 8gr9836.

Températures.	Poids de l'alun et de l'huile.	MOYENNES.			
		Tempé- ratures.	Poids de l'alun et de l'huile.	Volume de l'alun.	Augmentation du volume.
13,9	16,2720				
14,3	16,2724				
16,6	16,2608	16,4	16,2515	5,1224	"
17,3	16,2587				
20,0	16,2436				
36,4	16,1558				
36,5	16,1550	36,5	16,1552	5,1252	0,0028
36,6	16,1548				
36,9	16,0466				
37,2	16,0434	37,2	16,0443	5,1310	0,0086
37,5	16,0430				
76,1	15,9346	76,2	15,9340	5,1464	0,0240
76,4	15,9334				
91,0	15,8605	91,0	15,8605	5,2636	0,0412

Alun de potassium. — Tableau des dilatations.

Tempe- ratures.	Volumes de l'alun.	Differences.	Le volume etant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0° à :	Poids spécifiques.
0	3,1202	»	1,0000000	»	1,7346
10	3,1216	0,0014	1,0002735	0,0000273	1,7342
20	3,1229	0,0027	1,0005273	0,0000263	1,7338
30	3,1243	0,0041	1,0008007	0,0000267	1,7332
40	3,1257	0,0055	1,0010741	0,0000268	1,7326
50	3,1273	0,0071	1,0013866	0,0000277	1,7324
60	3,1331	0,0129	1,0023194	0,0000420	1,7304
70	3,1411	0,0209	1,0040818	0,0000583	1,7474
80	3,1487	0,0285	1,0055659	0,0000697	1,7252
90	3,2636	0,1434	1,0280067	0,0008411	1,7067
100	»	»	»	»	»

Voici les poids spécifiques connus de cet alun :

Poids spécifiques.	Températures.	Observateurs.
1,722	?	Schiff.
1,724	?	Kopp.
1,731	3°9	Playfair et Joule.
1,7305	15°	Stolba.
1,732	20°	Pettersson.
1,733	?	Dufrenoy.
1,737	?	Buignet.

C. Alun d'aluminium et de rubidium. — Tableau des observations.

Poids de l'alun employé = 9gr9050.

Températures.	Poids de l'alun et de l'huile.	MOYENNES.			
		Tempé- ratures.	Poids de l'alun et de l'huile.	Volume de l'alun.	Augmentation du volume.
15,8	17,0110				
17,3	17,0032				
19,6	16,9908	18,3	16,9976	5,3137	"
20,6	16,9854				
35,8	16,9076				
35,9	16,9062	36,0	16,9064	5,3162	0,0025
36,3	16,9054				
56,3	16,8028				
56,6	16,8020	56,5	16,8016	5,3193	0,0036
56,7	16,8002				
76,8	16,6984				
76,8	16,6974	76,8	16,6970	5,3248	0,0144
76,8	16,6952				
83,4	12,6622	83,4	16,6622	5,3279	0,0442

Alun de rubidium. — Tableau des dilatations.

Tempé- ratures.	Volumes de l'alun.	Differences.	Le volume étant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0° à :	Poids spécifiques.
0	5,3443	"	1,0000000	"	1,8667
10	5,3428	0,0043	1,0002071	0,0000207	1,8648
20	5,3414	0,0026	1,0004441	0,0000207	1,8639
30	5,3414	0,0039	1,0007344	0,0000243	1,8635
40	5,34168	0,0053	1,0009977	0,0000249	1,8634
50	5,34183	0,0068	1,0012802	0,0000256	1,8624
60	5,34199	0,0084	1,0015815	0,0000263	1,8619
70	5,34224	0,0106	1,0019956	0,0000285	1,8614
80	5,34263	0,0148	1,0023933	0,0000299	1,8596
90	5,34315	0,0200	1,0037654	0,0000418	1,8378
100	5,34383	0,0268	1,0050456	0,0000504	1,8354

Le poids spécifique de l'alun de rubidium n'a été déterminé, jusqu'à ce moment, que par Pettersson et trouvé égal à 1.890 à 20°.

D. *Alun d'aluminium et de césium.* — Tableau des observations.

Poids de l'alun employé = 8gr5068.

Températures.	Poids de l'alun et de l'huile.	MOYENNES.			
		Tempé- ratures.	Poids de l'alun et de l'huile	Volume de l'alun.	Augmenta- tion du volume.
14,5	16,6473				
17,0	16,6350	17,0	16,6281	4,2098	"
19,5	16,6020				
35,8	16,5068				
35,9	16,5065	35,9	16,5065	4,2119	0,0021
36,0	16,5062				
55,3	16,3951				
55,4	16,3940	55,5	16,3940	4,2141	0,0043
55,8	16,3920				
76,6	16,2712				
77,3	16,2684	77,2	16,2676	4,2194	0,0096
77,7	16,2632				
87,8	16,2023	87,8	16,2023	4,2268	0,0170

Alun de césium. — Tableau des dilatations

Températures.	Volumes de l'alun.	Differences.	Le volume étant 1 à 0.	Coefficient de dilatation de 0° à :	Poids spécifiques.
0	4,2080	»	4,0000000	»	2,0245
10	4,2090	0,0010	4,0002378	0,0000237	2,0210
20	4,2102	0,0022	4,0005228	0,0000261	2,0203
30	4,2112	0,0032	4,0007604	0,0000253	2,0200
40	4,2124	0,0044	4,0010456	0,0000261	2,0194
50	4,2134	0,0054	4,0012633	0,0000252	2,0189
60	4,2146	0,0066	4,0015730	0,0000262	2,0186
70	4,2174	0,0087	4,0027088	0,0000387	2,0173
80	4,2210	0,0130	4,0030893	0,0000387	2,0153
90	4,2287	0,0207	4,0049126	0,0000546	2,0107
100	4,2404	0,0324	4,0076996	0,0000709	2,0061

Le poids spécifique de l'alun de césium n'a aussi été déterminé, jusqu'à présent, que par Pettersson et trouvé égal à 1.9958.

E. Alun de chrome et de potassium. — Tableau des observations.

Poids de l'alun employé = 10gr9740.

Températures.	Poids de l'alun et de l'huile.	MOYENNES.			
		Tempé- ratures	Poids de l'alun et de l'huile.	Volume de l'alun.	Augmenta- tion du volume
15,1	17,4168				
17,3	17,4365				
18,6	17,4305	17,9	17,4337	6,0064	0,0026
20,5	17,4210				
33,4	17,3334				
33,5	17,3324				
35,7	17,3474	35,6	17,3502	6,0090	0,0067
33,7	17,3476				
53,3	17,2574				
53,5	17,2573	53,5	17,2567	6,0131	0,0067
56,5	17,2554				
81,0	16,8627	81,0	16,8627	6,3330	0,3266
85,0	16,6954	85,0	16,6954	6,5035	0,4991

Alun de chrome. — Tableau des dilatations.

Tempé- ratures.	Volumes de l'alun.	Différences.	Le volume étant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0° à :	Poids spécifiques.
0	6,0039	»	4,0000000	»	1,8278
10	6,0053	0,0014	4,0002331	0,0000233	1,8273
20	6,0067	0,0028	4,0004662	0,0000233	1,8269
30	6,0082	0,0043	4,0007162	0,0000233	1,8263
40	6,0097	0,0058	4,0009660	0,0000241	1,8260
50	6,0113	0,0074	4,0012326	0,0000246	1,8253
60	6,0218	0,0179	4,0029814	0,0000497	1,8223
70	6,0816 l'alun fond	0,0777	4,0129416	0,0001849	1,8044
80	6,2883	0,2846	4,0476024	0,0005950	1,7456
85	6,5055	0,5016	4,0835457	0,0009829	1,6838

D'autre part, on a trouvé pour les valeurs du poids spécifique de l'alun de chrome :

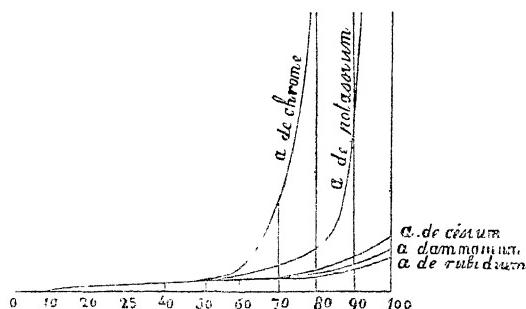
Poids spécifiques	Températures.	Observateurs.
1,845	?	Schiff.
1,856	?	Playfair et Joule.
1,848	?	Kopp.
1,842	20	Pettersson.
Moyenne : 1,8477		

CONCLUSIONS

Si nous comparons entre eux les nombres compris dans les tableaux précédents, nous voyons, en premier lieu, que chacun des aluns se dilate d'abord *très régulièrement* et *très faiblement* à partir de 0°, c'est-à-dire que son coefficient de dilatation ne grandit que très peu quand la température s'élève ; ensuite, pour chacun de ces aluns, il y a une température à partir de laquelle la dilatation augmente rapidement avec la température : pour l'alun de chrome et pour l'alun de potassium on a même presque une dilatation brusque. Ces températures critiques sont pour :

l'alun de chrome à	52°
— de potassium à	57°
— de césum à	68°
— d'ammonium à	70°
— de rubidium à	74°.

L'allure de ces dilatations peut être rendue évidente par la figure suivante :



La dilatation brusque des aluns a pour cause une décomposition

de ces sels par l'action de la chaleur. On sait, en effet, que l'alun de chrome se transforme, à une température d'environ 70°, en sulfate de chrome et de potassium, vert et incristallisable. La dilatation de cet alun paraît montrer que cette transformation commence déjà à être sensible à 52°. L'alun de potassium, d'autre part, s'effeuille à 61° et perd alors, à la longue, 18 molécules d'eau; sa dilatation nous fait voir que ce départ d'eau est déjà sensible à 57°. Les trois derniers aluns sont relativement plus stables, mais il est à remarquer qu'on ne peut saisir aucune relation entre les poids moléculaires de ces corps et leur stabilité.

Si nous comparons, d'autre part, la dilatation de ces aluns depuis 0° jusqu'à près de la température critique, c'est-à-dire pendant qu'elle est régulière et faible, nous arrivons à un résultat très simple, comme nous allons nous en assurer.

La température critique n'étant pas la même pour tous les aluns, nous faciliterons la comparaison en prenant, pour chaque sel, comme limite supérieure de température, 60°, ce qui est d'ailleurs la moyenne des températures critiques : il est clair que pour obtenir la dilatation régulière de l'alun de chrome et de l'alun de potassium jusqu'à cette limite, nous devrons prolonger, par le calcul, la dilatation observée respectivement jusqu'à 52° et jusqu'à 57°.

Ceci posé, on obtient, pour les cinq aluns dont nous nous occupons, les valeurs suivantes pour la dilatation de 0° à 60° :

Alun d'ammonium	1,004531
— de potassium	1,001601
— de rubidium	1,001581
— de césum	1,001573
— de chrome	1,001474

On en déduit les coefficients de dilatation δ :

Alun d'ammonium	$\delta = 0,0000258$
— de potassium	$\delta = 0,0000267$
— de rubidium	$\delta = 0,0000263$
— de césum	$\delta = 0,0000262$
— de chrome	$\delta = 0,0000246$

Les différences entre les valeurs de δ rentrant dans les limites des

erreurs d'observation, on doit formuler cette proposition que *les aluns se dilatent également entre 0 et 60°.*

Ce résultat simple, qui est probablement l'expression de l'isomorphisme de ces corps, trouve, pensons-nous, une vérification dans un fait connu depuis longtemps déjà. On sait, en effet, que l'on peut obtenir des cristaux, très volumineux même, d'alun de potassium ou d'alun d'ammonium sur un noyau d'alun de chrome, ou inversement; or, il nous paraît évident que si la dilatation des aluns était sensiblement différente, la stabilité d'un édifice moléculaire semblable serait compromise au point de rendre impossible son existence prolongée.

Il y a plus. Les corps isomorphes jouissant de la propriété de cristalliser ensemble, en proportions quelconques, de manière qu'un nombre de molécules d'un premier corps peut être remplacé, dans un cristal, par un même nombre de molécules d'un autre corps isomorphe, sans que les propriétés physiques du cristal soient altérées d'une manière visible, il faut, nécessairement, que *des corps isomorphes aient le même coefficient de dilatation, ou, au moins, des coefficients de dilatation très peu différents.*

Enfin, en restant dans le même ordre d'idées, nous pouvons dire que les aluns ont probablement aussi un même coefficient de compressibilité; car si à des différences égales de température correspondent des changements égaux de volume, il paraît évident qu'en remplaçant le travail de la chaleur par une action mécanique l'effet devra être analogue.

Cette conclusion demande une vérification expérimentale que je me propose de faire plus tard, mais si nous l'admettons, à titre d'hypothèse, nous pourrons faire un rapprochement très simple, sous le rapport de leurs propriétés physiques, entre les corps d'un même groupe de substances isomorphes et les gaz. Ceux-ci ont aussi, entre certaines limites, le même coefficient de dilatation et la même compressibilité.

Le physicien italien Avogadro a interprété ces faits par une hypothèse célèbre qui a eu, sur le développement des théories de la physique et de la chimie, la plus grande influence: il a admis, comme on sait, que *des volumes égaux de gaz, dans les mêmes conditions physiques, renfermaient le même nombre de molécules.* Or, si la dilatation des aluns est la même, on peut en conclure aussi que *des volumes*

égaux de ces corps, dans les mêmes conditions physiques, doivent renfermer le même nombre de molécules.

Nous pouvons contrôler cette conclusion d'une manière rigoureuse et avec la plus grande facilité en remarquant qu'elle entraîne, comme conséquence nécessaire, que le rapport des poids spécifiques des aluns soit identique au rapport des poids moléculaires, ou, plus simplement encore, que *les quotients des poids spécifiques des aluns par les poids moléculaires respectifs soient égaux*. Or, on a :

	Poids spécifiques.	Poids moléculaires.	Quotients.
Alun de potassium . .	1,7546	949	0,001848
Alun de chrome . .	1,8278	998	0,001831
Alun d'ammonium . .	1,6357	907	0,001803
Alun de rubidium. .	1,8667	1044	0,001793
Alun de césum . .	2,0215	4137	0,001779

La plus grande différence entre les nombres de la dernière colonne, dans le tableau précédent, est

$$0,001848 - 0,001779 = 0,000069;$$

elle rentre complètement dans les limites des erreurs d'observation que l'on commet en déterminant le poids spécifique des corps. Nous devons donc considérer comme démontrée la proposition énoncée plus haut.

La proposition d'Avogadro, qui n'a pu être vérifiée jusqu'ici dans ses conséquences que pour les corps gazeux, plonge par conséquent ses racines jusque dans les corps solides, et l'on entrevoit que le problème de la détermination des grandeurs moléculaires des corps solides pourra recevoir un jour une solution conforme aux théories modernes de la chimie.

Le rapprochement entre les propriétés physiques des gaz et des corps solides isomorphes peut être poussé plus loin encore. Ne constatons-nous pas, en effet, que deux gaz comme deux corps isomorphes diffusent l'un dans l'autre, se mélangent en toute proportion, sans montrer jamais un point de saturation? De même deux corps isomorphes cristallisent ensemble, ou se remplacent dans un cristal en proportions indéterminées.

Les corps isomorphes sont définis physiquement par leur forme, *qui est identique*; les gaz, de leur côté, sont définis par ce qu'ils sont dépourvus de formes qui leur sont propres; en d'autres termes, les gaz ne peuvent accuser une différence dans leur forme, et il ne serait pas impossible, dès lors, que le phénomène de la saturation de deux corps différents qui se dissolvent ne trouve sa raison d'être dans une espèce d'incompatibilité dans la forme des substances.

Je suis occupé, pour le moment, à étendre ces recherches à d'autres groupes de corps isomorphes, afin de m'assurer si les faits mentionnés dans cette note devront être généralisés. Enfin je les étendrai aussi aux corps hétéromorphes, en vue de vérifier si, pour ces derniers, il existe une relation simple entre leur dilatation et la *contraction* qui a accompagné leur formation, soit qu'ils dérivent déjà de corps solides ou qu'ils résultent de l'union chimique de corps gazeux. Il est facile de voir, en effet, que ce sera probablement là la voie à suivre pour arriver à la connaissance du degré de polymérisation des molécules des corps gazeux quand ceux-ci se solidifient.

Sur la dilatation de quelques sels isomorphes.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. IV, n° 8, pp. 197-209, août 1882.)

Il y a quatre mois, j'ai eu l'honneur de faire connaitre à l'Académie les résultats de recherches que j'avais entreprises sur la dilatation des aluns; j'ai examiné, depuis, la dilatation de quelques sulfates isomorphes, les sulfates de potassium, d'ammonium et de rubidium, ainsi que la dilatation du chromate de potassium, isomorphe aussi avec les corps précédents. Voici les résultats obtenus (*) :

1^e *Sulfate de potassium. — Tableau des observations.*

Poids du sel employé : 14gr1344.

Températures.	Poids du sulfate et de l'huile.	MOYENNES.			
		Tempé- ratures.	Poids du sulfate et de l'huile.	Volume du sulfate.	Augmentation du volume.
15,7	24,2356				
18,3	24,2286				
19,2	24,2258	18,5	24,2280	5,34197	"
20,8	24,2220				
35,5	24,1326				
36,0	24,1346	35,9	24,1318	5,32405	0,00908
36,2	24,1312				
53,8	24,0328				
54,2	24,0322	54,0	24,0325	5,33143	0,01946
77,7	20,8981	77,7	20,8981	5,34827	0,03630
85,3	20,8492				
88,5	20,8396	86,9	20,8444	5,35661	0,04460

(*) Voir, pour la méthode suivie, ma note « Sur la dilatation des aluns ». (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e sér., t. III, n° 4)

Sulfate de potassium. — Tableau des dilatations.

Températures.	Volumes du sulfate.	Differences.	Le volume étant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0° à :	Poids spécifiques.
0	5,30337	»	1,0000000	»	2,6651
10	5,30803	0,00466	1,0008787	0,00008787	2,6627
20	5,31297	0,00960	1,0049044	0,00008522	2,6603
30	5,31805	0,01468	1,0027680	0,00009227	2,6577
40	5,32335	0,01998	1,0037674	0,00009413	2,6551
50	5,32893	0,02456	1,0046310	0,00009262	2,6522
60	5,33534	0,03194	1,0060226	0,00010038	2,6492
70	5,34249	0,03912	1,0073764	0,00010538	2,6456
80	5,34987	0,04650	1,0087680	0,00010960	2,6420
90	5,35917	0,05580	1,0105216	0,00011169	2,6366
100	5,37043	0,06706	1,0126447	0,000126447	2,6311

2^e *Sulfate d'ammonium.* — Tableau des observations.

Poids du sel employé : 764700.

Températures.	Poids du sulfate et de l'huile.	MOYENNES.			
		Températures	Poids du sulfate et de l'huile.	Volume du sulfate.	Augmentation du volume.
15,3	15,5930				
19,6	15,5678	19,1	15,5678	4,21200	»
22,5	15,5454				
35,1	15,4716				
35,4	15,4694	35,2	15,4703	4,21746	0,00546
54,5	15,3516				
55,5	15,3452	55,2	15,3469	4,22468	0,01268
55,6	15,3440				
76,6	15,2178				
77,1	15,2136	77,0	15,2151	4,24036	0,02836
77,3	15,2138				
87,2	15,1526	87,2	15,1526	4,24530	0,03330

Sulfate d'ammonium. — Tableau des dilatations.

Températures.	Volumes du sulfate.	Differences.	Le volume étant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0° à :	Poids spécifiques
0	4,20524	»	1,000000	»	1,7763
10	4,20880	0,00356	1,0008465	0,00008465	1,7748
20	4,21225	0,00701	1,0016670	0,00008345	1,7734
30	4,21560	0,01036	1,0024635	0,00008212	1,7719
40	4,21950	0,01426	1,0033910	0,00008478	1,7703
50	4,22380	0,01836	1,0044136	0,00008827	1,7685
60	4,22808	0,02284	1,0054314	0,000090052	1,7667
70	4,23430	0,02906	1,0069104	0,00009886	1,7641
80	4,24010	0,03486	1,0082896	0,00010362	1,7617
90	4,24600	0,04076	1,0096926	0,00010769	1,7593
100	4,25220	0,04696	1,0114908	0,00011490	1,7567

*3° Sulfate de rubidium. — Tableau des observations.*Poids du sel employé 17gr^o2395.

Températures.	Poids du sulfate et de l'huile.	MOYENNES.			
		Températures	Poids du sulfate et de l'huile.	Volume du sulfate.	Augmentation du volume
15,8	24,8768				
16,8	24,8668				
17,2	24,8646	17,5	24,8647	4,74417	»
20,3	24,8488				
35,9	24,7614				
36,5	24,7397	36,6	24,7576	4,74936	0,00819
37,4	24,7317				
51,0	24,6362				
54,1	24,6547	53,5	24,6522	4,75784	0,01667
55,6	24,5987				
77,2	24,5175	77,4	24,5161	4,76682	0,02565
77,6	24,5147				
86,9	24,4586	87,0	24,4583	4,77498	0,03381
87,2	24,4580				

Sulfate de rubidium. — Tableau des dilatations.

Températures.	Volumes du sulfate	Differences.	Le volume étant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0° à :	Poids spécifiques.
0	4,73310	»	1,0000000	»	3,6438
10	4,73772	0,00462	1,0009760	0,00009760	3,6402
20	4,74234	0,00924	1,0019523	0,00009761	3,6367
30	4,74769	0,01344	1,0028722	0,00009574	3,6333
40	4,75118	0,01808	1,0038200	0,00009550	3,6299
50	4,75364	0,02254	1,0047613	0,00009522	3,6256
60	4,76156	0,02846	1,0060424	0,00010020	3,6220
70	4,76625	0,03315	1,0070047	0,00010007	3,6181
80	4,77189	0,03879	1,0081945	0,00010280	3,6142
90	4,77875	0,04365	1,0096442	0,00010746	3,6089
100	4,78587	0,05277	1,0111485	0,00011148	3,6036

4° *Chromate de potassium. — Tableau des observations.*

Poids du sel employé : 14gr3800.

Températures.	Poids du chromate et de l'huile.	MOYENNES.			
		Températures.	Poids du chromate et de l'huile.	Volume du chromate.	Augmentation du volume.
14,9	19,5490				
16,1	19,5422				
16,3	19,5404	16,0	19,5432	4,15973	»
16,6	19,5414				
33,4	19,4230				
33,5	19,4214	33,5	19,4214	4,16936	0,00863
33,6	19,4210				
56,0	19,2968				
56,7	19,2916	56,7	19,2924	4,17807	0,01834
57,4	19,2889				
77,6	19,1640				
77,7	19,1648	77,7	19,1644	4,19074	0,03103
77,8	19,1635				
86,1	19,1136	86,1	19,1136	4,19375	0,03402

Chromate de potassium. — Tableau des dilatations.

Tempé- ratures.	Volumes du chromate.	Différences.	Le volume étant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0° à :	Poids spécifiques.
0	4,15281	»	1,0000000	»	2,7403
10	4,15723	0,00442	1,0010643	0,00010643	2,7374
20	4,16159	0,00878	1,0021142	0,00010571	2,7345
30	4,16585	0,01304	1,0031400	0,00010466	2,7317
40	4,17037	0,01736	1,0042279	0,00010369	2,7288
50	4,17281	0,02000	1,0048160	0,00009632	2,7258
60	4,17955	0,02674	1,0064390	0,00010731	2,7227
70	4,18491	0,03210	1,0077296	0,00011122	2,7169
80	4,19028	0,03747	1,0090228	0,00011278	2,7110
90	4,19543	0,04262	1,0102629	0,00011292	2,7102
100	4,19992	0,04714	1,0113441	0,000113441	2,7095

CONCLUSIONS.

Les tableaux précédents montrent que les sels examinés se dilatent très régulièrement entre les limites de température où les observations ont été faites. La dilatation cubique de ces corps est :

Sulfate de potassium	0,0126447
— ammonium.	0,0111908
— rubidium	0,0111485
Chromate de potassium	0,0113441

La dilatation des trois derniers sels est près d'être la même : les différences rentrent dans les limites des erreurs d'observation; mais il n'en est plus ainsi du sulfate de potassium. Ce sel se dilate plus que les suivants; sa dilatation dépasse en moyenne de 10 % la dilatation des autres corps, et cet écart sort manifestement des limites des erreurs d'observation, car ces erreurs atteignent tout au plus 2 % de la même grandeur, ainsi qu'il est facile de s'en assurer.

Ici se pose la question de savoir si cette exception du sulfate de

potassium est réelle ou apparente. Il n'est pas difficile d'y répondre. En effet, deux volumes égaux de corps différents ne pourront se dilater également, toutes les autres conditions physiques étant supposées égales d'ailleurs, que s'ils renferment un même nombre de molécules, et, de plus, que si la dilatation par molécule est la même pour ces corps. Lorsque cette double condition n'est pas remplie, il arrivera nécessairement que les volumes, égaux à l'origine, seront différents à une température plus élevée.

Ceci posé, vérifions si des volumes égaux des sels qui nous occupent renferment le même nombre de molécules; il suffit, pour cela, de diviser le poids spécifique de ces corps par le poids moléculaire correspondant et de comparer les quotients.

On arrive à :

Sulfate de potassium	0,045346
— ammonium	0,013664
— rubidium	0,013657
Chromate de potassium	0,014410

Ces nombres nous font voir qu'en réalité il y a plus de molécules de sulfate de potassium dans un volume donné que de molécules d'autres sels. Je ferai remarquer encore que, dans le cas présent, le chromate de potassium donne aussi un nombre un peu trop fort; par conséquent, ce sel ne pourra pas non plus avoir un coefficient de dilatation rigoureusement égal à celui des sulfates d'ammonium et de rubidium.

Considérons maintenant la question en nous plaçant à un autre point de vue.

Le *volume moléculaire* d'un corps est exprimé par le quotient du poids moléculaire du corps par son poids spécifique, c'est-à-dire par l'inverse des nombres précédents. On obtient :

Sulfate de potassium	63,28
— ammonium	73,43
— rubidium	73,22
Chromate de potassium.	70,86

Les volumes moléculaires des sulfates d'ammonium et de rubidium sont donc égaux comme leur coefficient de dilatation, tandis que le

chromate de potassium et surtout le sulfate de potassium occupent un volume plus faible et ont un coefficient de dilatation plus grand.

Si l'on cherche maintenant comment variera, de 0° à 100°, un volume de sulfate de potassium exprimé par 65,28 et un volume de sulfate d'ammonium exprimé par 73,13, c'est-à-dire deux volumes différents, mais renfermant cette fois rigoureusement le même nombre de molécules, on arrive aux résultats suivants :

$$65,28 \times 1,0126447 = 66,12 \\ 73,13 \times 1,0141908 = 73,95$$

La différence de ces volumes est 7,85 et la différence des volumes à la température de 0° est 7,85; nous devons conclure de là que le volume moléculaire des sels isomorphes examinés ici a le même coefficient de dilatation; lorsque, comme cas particulier, le volume moléculaire de deux sels est le même, alors aussi le coefficient de dilatation, rapporté à l'unité de volume, est le même. Il est évident que si les volumes moléculaires de plusieurs sels isomorphes sont près d'être égaux, les différences des coefficients de dilatation pourront rentrer dans les limites des erreurs d'observation. C'est là ce qui s'est montré quand j'ai déterminé la dilatation des aluns; les volumes moléculaires des aluns sont en effet :

Alun de potassium.	540,80
— de chrome	546,01
— d'ammonium	554,50
— de rubidium	557,55
— de césum.	562,44

On peut mettre sous une forme plus évidente le résultat que je viens de faire connaître.

En effet, si

$$a = a_0(1 + \alpha t)$$

et

$$b = b_0(1 + \beta t)$$

donnent la dilatation de deux volumes a_0 et b_0 , il est facile de poser

la condition que nous venons de trouver, c'est-à-dire l'égalité de la différence des volumes à des températures différentes; on a alors :

$$b_0 - a_0 = b_0(1 + \beta t) - a_0(1 + \alpha t),$$

d'où

$$\alpha_0\alpha = b_0\beta;$$

ce qui montre bien que des corps ayant un petit volume moléculaire, toutes autres conditions physiques étant égales d'ailleurs, auront un coefficient de dilatation plus grand.

Pour vérifier l'exactitude de ce qui précède, multiplions le poids spécifique du sulfate d'ammonium par le rapport des coefficients de dilatation des sulfates de potassium et d'ammonium; le nombre obtenu exprimera le volume sous lequel le sulfate d'ammonium renferme, à la même température, le même nombre de molécules qu'un égal volume de sulfate de potassium :

$$1,7763 \times \frac{0,0126447}{0,0111908} = 2,0072$$

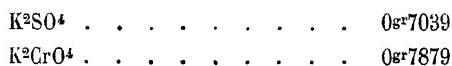
et

$$\underbrace{2,0072 : 130}_{\text{poids mol. de } \text{Am}^2\text{SO}_4} = 0,01544$$

au lieu de 0,015516 que l'on devait trouver (voir plus haut).

La dilatation du sulfate de potassium et du chromate de potassium donnant une différence assez grande pour ne pas échapper à l'observation, il est intéressant de savoir comment se comporteront, sous l'action de la chaleur, des cristaux renfermant à la fois ces deux sels. Les cristaux que j'ai examinés avaient la composition suivante :

1^{er} 4918 renfermait :



en divisant ces nombres par les poids moléculaires respectifs, on obtient :

$$\frac{0,7039}{174} = 36,2 \quad \text{et} \quad \frac{0,7879}{194,2} = 45,2;$$

d'où

$$\frac{45,2}{36,2} = 1,248 :$$

la composition du sel est donc : $5K^2CrO_4 + 4K^2SO_4$.

Voici le résultat obtenu :

Sulfate et chromate de potassium. — Tableau des observations.

Poids du sel employé : 080000.

Températures.	Poids du sel et de l'huile.	MOYENNES.			
		Tempé- ratures.	Poids du sel et de l'huile	Volume du sel.	Augmentation du volume.
13,2	21,8785				
13,6	21,8812				
17,0	21,8600	15,8	21,8678	5,59410	"
19,3	21,8516				
35,5	21,7634				
35,6	21,7612	35,6	21,7618	5,60212	0,01402
35,8	21,7607				
45,0	21,7110				
46,0	21,7073	45,7	21,7077	5,60856	0,01744
46,2	21,7049				
76,4	21,5432				
76,6	21,5430	76,5	21,5431	5,62885	0,03775
86,7	21,4892				
87,0	21,4876	86,9	21,4884	5,63547	0,04437

Sulfate et chromate de potassium. — Tableau des dilatations.

Températures.	Volumes du sel.	Défauts.	Le volume étant à 0°.	Coefficient de dilatation de 0° à :	Poids spécifiques.
0	5,58290	»	1,0000000	»	2,6898
10	5,58815	0,00525	1,0009405	0,00009405	2,6873
20	5,59342	0,01052	1,0018843	0,00009421	2,6847
30	5,59860	0,01570	1,0028121	0,00009374	2,6821
40	5,60424	0,02134	1,0038224	0,00009356	2,6796
50	5,61012	0,02722	1,0048755	0,00009751	2,6766
60	5,61645	0,03355	1,0060094	0,00010016	2,6737
70	5,62295	0,04005	1,0071736	0,0001248	2,6704
80	5,63040	0,04750	1,0085081	0,00010635	2,6671
90	5,63822	0,05532	1,0099102	0,00011011	2,6633
100	5,64650	0,06360	1,0113919	0,000113919	2,6595

Le coefficient de dilatation de ce sel, entre 0° et 100°, se rapproche plus du coefficient de dilatation du chromate que de celui du sulfate de potassium.

En divisant le poids spécifique de ce sel par le nombre 185,2, qui n'est que

$$\frac{5K^2CrO_4 + 4K^2SO_4}{9} = 185,2,$$

on obtient 0,014525 pour le nombre de molécules comprises dans l'unité de volume, tandis que si l'on cherche ce nombre directement, en faisant usage des poids spécifiques du sulfate de potassium et du chromate de potassium, on obtient :

$$\begin{array}{r} 0,014110 \times 5 = 0,070550 \\ 0,015316 \times 4 = 0,061264 \\ \hline 0,131814 \end{array}$$

et

$$0,131814 : 9 = 0,014646$$

au lieu de

$$\frac{0,014523}{\text{diff.}} = 0,000123$$

Il découle de là que les cristaux examinés sont bien le résultat d'une simple juxtaposition de sulfate de potassium et de chromate de potassium. Ceci est conforme à ce que l'on sait depuis longtemps des sels doubles de cette espèce.

En résumé, l'examen des sels isomorphes de composition plus simple que les aluns, a révélé des faits dont on ne pouvait pas saisir la trace dans des corps à poids moléculaires plus considérables. Il est nécessaire, par conséquent, d'examiner aussi les corps isomorphes de composition plus simple encore. Fizeau a déterminé, il y a déjà quelques années, le coefficient de dilatation de quelques combinaisons halogénées du potassium et de l'ammonium; si l'on se sert de ses résultats, voici à quoi l'on arrive :

	Volume moléculaire.	Nombre de molécules par volume.	Dilatation.
KCl	37.71	0,02651	0,000038026
KBr	44.50	0,02258	0,000042007
KI	53.94	0,01854	0,000042653
H ⁴ NCl	34.90	0,02865	0,000062546

De ces quatre corps isomorphes, deux seulement, le bromure et l'iodure de potassium, se dilatent presque également; en outre, il est facile de s'assurer que si le chlorure d'ammonium, dont le volume moléculaire est le plus petit, se dilate plus fortement par la chaleur, fait conforme à ce qui précède, les relations trouvées pour les sulfates et pour les aluns ne se vérifient cependant en aucune façon. Un seul fait paraît évident à l'examen du tableau précédent, c'est que les combinaisons halogénées les moins fortes ou les moins solides sont aussi celles qui se dilatent le plus.

Il importe donc de poursuivre la solution du problème de la dilatation des sels en suivant la voie que j'ai indiquée déjà dans ma note sur la dilatation des aluns, et de tenir compte, en première ligne, du rôle joué par l'affinité chimique dans le phénomène, si compliqué, de la dilatation; c'est là ce que je me propose de faire par la suite.

Note sur un nouveau dilatomètre différentiel. Son application à l'étude de la dilatation des aluns.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. VI, pp. 685-704, 1883.)

J'avais mesuré, il y a déjà quelque temps (*), la dilatation d'un certain nombre d'aluns sous l'influence de la chaleur et j'avais trouvé, pour ces sels isomorphes, à peu près le même coefficient de dilatation.

Les déterminations avaient été faites à l'aide d'un thermomètre à poids et au sein d'huile d'olive. L'expérience avait montré que pour chasser complètement l'air de la surface des fragments d'alun ainsi que de leurs interstices, il fallait exposer le thermomètre à poids, convenablement chargé, dans le vide, après avoir élevé sa température au delà de 70°. En négligeant cette précaution, on n'obtenait pas de résultats concordants.

Peu de temps après la publication de mes recherches, M. E. Wiedemann (**) fit connaître des résultats intéressants qu'il venait d'obtenir en étudiant l'action de la chaleur sur divers sels renfermant de l'eau de cristallisation.

Ce physicien s'était assuré déjà, par un travail antérieur (***) , que les variations de volume étranges des alliages sous l'influence de la chaleur étaient dues à des modifications moléculaires profondes qui

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. III, 1882.

(**) *Wiedemann's Annalen*, t. XVII, p. 561, 1882.

(***) *Idem*, t. III, p. 327, 1878.

s'accomplissaient pendant les changements de la température. Le même fait a été constaté aussi par D. Mazzotto (*). Comme on peut assimiler, au point de vue de leur constitution physique, les sels cristallisés avec de l'eau aux alliages, il était naturel de se demander si les sels ne présenteraient pas, comme les alliages, des anomalies pendant leur dilatation sous l'influence d'une élévation de la température. E. Wiedemann constata, en effet, que si l'on employait les sels cristallisés avec de l'eau, mais non chauffés au préalable, il se produisait le plus souvent une perte d'eau au début de l'élévation de la température. Ensuite, une partie du sel se dissolvait dans cette eau devenue libre et il se formait alors, le plus souvent, des sels de composition chimique nouvelle. Ceux-ci ont d'ailleurs été obtenus aussi synthétiquement, de manière que leur existence ne peut faire l'objet daucun doute.

Il importe de savoir que ces observations ont été faites à l'aide d'un appareil dans lequel le sel à examiner se trouvait complètement emprisonné dans du mercure ou bien plongé dans de l'huile. On concluait aux changements de volume du sel par les variations de volume accusées par le mercure sous l'influence de la chaleur. En un mot, s'il m'est permis ici de me servir d'une comparaison en vue de rendre la chose plus facile à saisir, je dirai que l'appareil de E. Wiedemann était un thermomètre à mercure, de forme spéciale, dans la boule duquel se trouvait un poids connu d'un sel. Dans ces conditions, il est clair que l'eau abandonnée par les sels sous l'action de la chaleur, ne pouvait s'éliminer que difficilement ou même qu'elle était obligée de demeurer presque totalement au contact du sel d'où elle était issue. Les réactions secondaires et les changements moléculaires étaient par conséquent possibles.

Dans les expériences que j'avais faites, de mon côté, en 1882, les sels avaient été chauffés puis refroidis dans leur bain d'huile un nombre suffisant de fois pour permettre l'achèvement de tous ces changements moléculaires. Ce n'est qu'à partir de ce moment, je le répète, que les résultats se montrèrent concordants. Mais il est évident maintenant, à la suite des faits découverts par E. Wiedemann, que je n'ai pas pu mesurer, *au-dessus d'une certaine tempé-*

(*) MAZZOTTO, *Atti della R. Accademia delle Scienze*, Turin, 1881.

rature, la dilatation des aluns proprement dits; je mesurais alors la dilatation des produits de décomposition dérivant des premiers. C'est à cette circonstance que l'on doit attribuer les dilatations brusques produites surtout par l'alun de chrome et l'alun de potassium.

Voici d'ailleurs ce que E. Wiedemann a observé pour l'alun de potassium. Il a trouvé d'abord, ainsi que moi, que cet alun se dilatait régulièrement jusqu'environ 50° sans manifester de décomposition, puis qu'il se contractait lentement jusque près de 70° pour se dilater de nouveau ensuite. Cette contraction est le témoignage de la dissociation de l'alun sous l'influence de la chaleur. A 90° il fond et son volume grandit énormément. Pendant le refroidissement, il présente le phénomène de la surfusion jusque près de 70°, puis il se solidifie en se contractant de telle manière que son volume reste beaucoup en dessous de son volume primitif. Pendant tout ce temps, l'alun reste partiellement dissocié, puis, à un moment donné, plus ou moins éloigné de l'instant de la solidification, il se produit une dilatation brusque. La matière reprend son volume primitif et très probablement aussi l'alun est reconstitué.

On voit que les aluns subissent déjà partiellement, sous l'influence de la chaleur, la décomposition qui accompagne leur dissolution dans l'eau.

En résumé, dans les expériences de E. Wiedemann comme dans les miennes, les aluns ont montré d'abord une période de dilatation régulière à laquelle a succédé une période de troubles profonds dans les changements de volume. Si l'origine de ces troubles se trouve bien, comme E. Wiedemann le pense, dans des phénomènes de dissociation partielle des aluns, on arrive à une conclusion qui ne tend rien moins qu'à montrer l'impossibilité, dans l'état actuel de nos moyens, de mesurer le volume d'un sel, d'arriver à la connaissance exacte du coefficient de dilatation d'un corps cristallisant avec de l'eau. Les déterminations de la dilatation des sels, exécutées jusqu'aujourd'hui, ne peuvent jouir d'aucune valeur absolue. La concordance des nombres obtenus même par divers physiciens pour un même sel ne peut indiquer qu'une chose, savoir que les opérateurs se sont placés dans des conditions comparables, mais non que ces nombres représentent la dilatation des corps considérés.

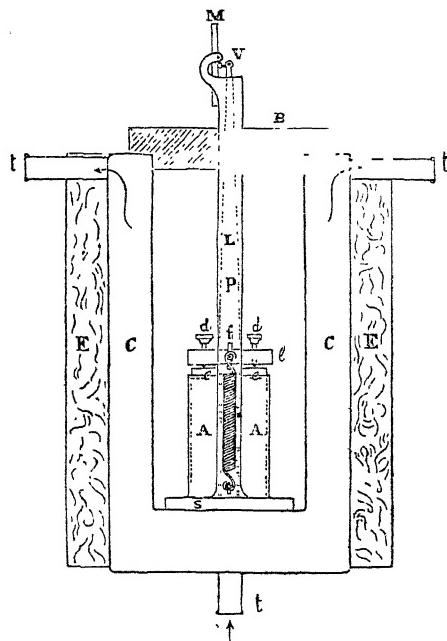
En effet, on sait depuis longtemps que la dissociation d'un corps exposé à l'action de la chaleur ne progresse qu'à la suite de l'élimination continue d'un des produits de la décomposition. Ainsi la décomposition d'un alun en sulfates secs et en eau par l'action de la chaleur atteindra, pour une température donnée, une limite marquée par la quantité d'eau mise en liberté. Si celle-ci s'élimine à mesure de sa formation, la dissociation pourra même s'achever à une température relativement basse. Or, dans les expériences de E. Wiedemann, comme dans celles que j'ai faites précédemment, l'eau qui se dégageait des aluns par l'action de la chaleur était maintenue au contact du sel par le mercure ou par l'huile du thermomètre; elle devait par conséquent s'opposer d'une manière d'autant plus marquée à la dissociation, que la température était plus basse. Il se peut donc que si, à la vérité, les aluns montrent à l'origine une période de dilatation régulière, cette circonstance soit moins due à l'absence de toute tension de dissociation qu'aux conditions particulières dans lesquelles les sels se trouvaient et qui avaient suspendu, pour ainsi dire, la décomposition. La dilatation des aluns ne serait régulière que parce que la contraction qui accompagne la dissociation ne l'emporterait pas encore sur la dilatation; mais la grandeur que l'on mesure ne serait cependant qu'une différence entre deux actions opposées : la dilatation réelle, d'une part, et la contraction de la matière due à la décomposition, de l'autre.

La question soulevée me paraît avoir une importance réelle pour l'étude des phénomènes de la dilatation des sels cristallisant avec de l'eau. Je me suis proposé de la résoudre par l'expérience.

A cet effet, il suffit de s'assurer si, au-dessous de 50° environ, la dilatation des aluns continue à être régulière alors qu'on les chauffe dans des conditions où la dissociation ne se trouve entravée par rien. Il est clair, me semble-t-il, que si la régularité se maintient alors, c'est que la dissociation n'entre pas encore en ligne de compte; dans le cas contraire, on y trouvera la preuve de l'existence, au-dessous de 50°, d'une tension réelle de dissociation dans la substance. En d'autres termes, la question revient à déterminer si une élévation de température d'un petit nombre de degrés au-dessus de la température ordinaire amène, dans les aluns, une dissociation réelle qui se marque par des anomalies dans la dilatation.

DESCRIPTION DU DILATOMÈTRE.

La dilatation des sels ne pouvait pas être mesurée en vase clos dans le cas présent, car il fallait laisser la dissociation éventuelle des corps s'opérer le plus librement possible. Je n'ai donc pas déterminé la dilatation cubique des aluns, mais bien leur *dilatation linéaire*.



A cet effet, j'ai opéré sur des cylindres de sels de 50 millimètres de longueur et de 8 millimètres de diamètre, qui avaient été obtenus en comprimant de la poudre de cristaux des aluns sous une pression d'environ 10,000 atmosphères.

Ces cylindres ont été ensuite comparés les uns aux autres, sous le rapport de leur longueur à diverses températures, à l'aide de l'appareil spécial figuré ci-dessus au tiers de sa grandeur naturelle. Ce croquis montre le dilatomètre comparateur placé dans l'étuve à double enveloppe CC et EE, où une circulation de vapeur d'acétone maintient la température constante.

Les cylindres à comparer sont placés en AA debout, sur un socle S de laiton bien dressé.

On ajuste les deux cylindres de manière à leur donner, autant que possible, la même longueur quand ils se trouvent à la température ordinaire.

La partie supérieure des cylindres A supporte, par l'intermédiaire des vis régulatrices *dd*, dont l'usage sera indiqué plus loin, un prisme en laiton *l* pouvant s'abaisser ou s'élever librement dans le plan des cylindres, ou même exécuter un mouvement de bascule.

(Pour empêcher les pointes des vis *dd* de briser les cylindres d'alun, on garantit ces derniers par des disques métalliques marqués *ee* dans la figure.)

Le prisme en laiton *l* est conduit, dans ses mouvements possibles, par une broche cylindrique lui servant de pivot quand il doit basculer et de guide proprement dit quand il doit s'élever ou s'abaisser parallèlement à lui-même. A cet effet, cette broche traverse le prisme dans son milieu et s'engage, par chacune de ses extrémités libres, dans une rainure *f* pratiquée dans un solide bâti P fixé sur le socle S. Pour maintenir le prisme toujours au contact des cylindres A par l'intermédiaire des vis *d*, on a appliqué, aux extrémités libres de la broche-pivot, un ressort à boudin dont l'autre bout est fixé sur le bâti P.

Il est facile de concevoir, dans ces conditions, que si les deux cylindres A se dilatent également par l'action de la chaleur, le prisme *l* s'élèvera parallèlement à lui-même, tandis que si la dilatation des cylindres A est différente, le prisme sera, en outre, animé d'un mouvement de bascule. Ces deux mouvements doivent être évalués. Comme ils sont extrêmement petits, il est nécessaire de les amplifier fortement.

A cet effet, le prisme *l* porte, en son milieu, une longue tige L, tracée *en pointillé* puisqu'elle se trouve derrière le bâti P. L'extrémité V de cette tige est reliée par une petite bielle à un miroir M qui peut tourner autour d'un axe. Cela étant, il est clair que si le prisme *l* s'élève parallèlement à lui-même, la tige L fera de même et, par suite de la petitesse de ce mouvement (quelques centièmes de millimètre), le miroir M ne bougera pas; mais si le prisme *l* bascule, ne fût-ce que d'une quantité minime, le miroir sera immédiatement entraîné dans le mouvement. Par conséquent, si le miroir reste fixe,

on saura que les cylindres AA se dilatent également; si le miroir tourne, la dilatation des cylindres sera inégale.

Pour apprécier les petits déplacements du miroir, on fait usage de la lunette à échelle de Poggendorff, et comme on peut s'éloigner du miroir d'autant plus que le grossissement de la lunette sera plus fort, la sensibilité de ce dilatomètre est ramenée, en somme, à la valeur de la lunette.

Il serait facile de calculer à quelle différence de hauteur des cylindres, exprimée en millimètres, correspond un millimètre de l'échelle de la lunette, mais il vaut mieux déterminer ce rapport empiriquement. Le calcul presuppose, en effet, pour être utile, la connaissance *exacte* des dimensions de toutes les pièces de l'appareil, ainsi que celle de sa distance du centre optique de la lunette d'observation; ces mesures ne peuvent être prises, dans le cas présent, avec une précision suffisante. Il y a en outre une circonstance particulière qui oblige à faire cette détermination empiriquement. Les assemblages des pièces articulées n'ont pu être exécutés avec une précision assez grande pour que, comparativement à l'exiguité des différences à mesurer, on pût négliger le faible jeu obligé des pivots. Par exemple, si l'appareil est installé de manière que le miroir se trouve en voie de se tourner vers le haut, son retour vers le bas ne suivra pas immédiatement un changement éventuel du sens de la dilatation des cylindres; il faut, au préalable, que tous les pivots des articulations, dans leur mouvement de retour, aient franchi *les espaces morts* pour entraîner les pièces qu'ils commandent. Il est clair que le calcul ne peut tenir compte de cette circonstance. A la vérité, ce jeu des articulations, bien que très sensible dans ses effets, peut être écarté avec la plus grande facilité par une pratique spéciale dans tous les cas où l'on sait d'avance laquelle des deux substances a le plus grand coefficient de dilatation. Je reviendrai plus loin sur ce point.

On s'est servi d'abord, pour faire cette graduation empirique, d'un cylindre de zinc et d'un cylindre d'étain ajustés exactement à la même hauteur pour la température ordinaire. Le cylindre de zinc était placé dans le compartiment de devant, c'est-à-dire dans le compartiment de gauche de la figure. Le coefficient de dilatation de ce métal étant plus grand que celui de l'étain, il est facile de voir que le miroir devait s'incliner vers le bas. Aussi, pour éliminer toute

erreur provenant du jeu des assemblages, a-t-on amené toutes les pièces au contact en tournant lentement la vis *d*, de gauche, dans le sens voulu.

Dans ces conditions, la moindre différence dans la longueur des cylindres, produite par l'élévation de la température, était immédiatement sensible au miroir.

Voici les résultats obtenus :

Températures.	Echelle.
18,3	490 mm
56,0	268
22,0	260,5

La température s'est maintenue, ce jour, à 22° sans redescendre jusque 18,5; mais il est facile de calculer que, pendant la période d'ascension, à 22° aurait correspondu la division 197,6 de l'échelle. Il résulte de là que pendant la période d'échauffement comprise entre 22° et 56°, le miroir a parcouru, sur l'échelle, 268 — 197,6 ou 70,4 divisions, tandis que pendant la période de refroidissement de 56° à 22° il n'en a parcouru que 268 — 260,5 ou 7,5. La différence 70,4 — 7,5 ou 62,9 exprime par conséquent, en divisions de l'échelle, la grandeur du jeu des articulations.

Pour passer à la graduation de l'appareil, nous allons maintenant faire usage des coefficients de dilatation connus du zinc et de l'étain. On a choisi les nombres qui avaient été obtenus en se plaçant dans les conditions les plus semblables aux nôtres, c'est-à-dire les nombres exprimant la dilatation *linéaire* des métaux *coulés*.

Pour l'étain on a pris $\delta = 0,00001957$ (Lavoisier et Laplace) et pour le zinc $\delta = 0,00002918$ (Smeaton, Mathiesen). Ces valeurs de δ permettent de calculer la longueur des cylindres de zinc et d'étain à 56,0, sachant que leur longueur à 18,5 est 50 millimètres.

On trouve :

Zinc	50,055004
Étain	50,036312
Différence.	0,018492

Cette différence correspond à 78 divisions de l'échelle de la lunette; une division de l'échelle correspondra donc à 0,000224 millimètre dans la position qu'occupe l'appareil.

On voit que la sensibilité de ce dilatomètre est satisfaisante. Rien, n'empêche d'ailleurs de l'augmenter encore.

Pour contrôler les résultats précédents, on a remplacé le cylindre d'étain par un cylindre d'acier, le cylindre de zinc se trouvant, comme tantôt, dans le compartiment de devant.

On tourna d'abord la vis régulatrice de manière à remplir tous les espaces morts des articulations, puis on observa :

Températures.	Echelle.
22,0	320mm
51,7	401
54,0	421
55,2	440
55,5	443
55,5	443
26,5	401
22,5	384
22,0	383

Dans le cas présent, la température a fini par reprendre exactement la valeur qu'elle avait à l'origine; mais, comme cela devait être d'ailleurs, les indications de l'échelle sont restées en retard à cause du jeu des articulations. Si l'on prend la différence des nombres extrêmes de l'échelle : 383 et 320, on obtient 63 pour la mesure du vice des articulations. On a trouvé tantôt le nombre 62,9 pour exprimer la même chose; l'accord est donc aussi satisfaisant qu'on peut le désirer.

Si nous prenons, avec Troughton, 0,0009120 pour coefficient de dilatation de l'acier anglais, nous pourrons déterminer, comme tantôt, la différence de longueur des cylindres d'acier et de zinc pour la température la plus élevée atteinte, ou 55°5, sachant d'ailleurs que ces cylindres avaient été ajustés tous deux à 50 millimètres pour la température de 22°.

On trouve :

Zinc	50,048876
Acier	50,020100
Différence. . .	0,028776

Cette différence correspond ici à 123 divisions de l'échelle, donc une division de l'échelle correspondra à 0,0002539. On avait trouvé tantôt 0,000224; le résultat est donc satisfaisant.

On prendra dans ce qui suivra la valeur 0,000229, moyenne des deux précédentes.

Ce dilatomètre différentiel peut servir aussi à déterminer la dilatation linéaire α d'un corps quand on connaît d'ailleurs la dilatation linéaire β d'un cylindre servant de comparateur.

En effet, on aura pour l'un des cylindres

$$L_t = L_0(1 + \alpha t)$$

et pour l'autre

$$L'_t = L'_0(1 + \beta t).$$

Or, les cylindres étant ajustés de manière que

$$L_0 = L'_0,$$

on a

$$L_t - L'_t = L_0 \alpha t - L_0 \beta t,$$

d'où

$$\alpha = \frac{L_t - L'_t}{L_0 t} + \beta.$$

La différence $L_t - L'_t$ est donnée par l'expérience; tout est donc connu dans le second membre de cette équation.

Faisons l'application de cette relation à un cas particulier. Posons-nous de déterminer le coefficient de dilatation du laiton, étant donné le coefficient de dilatation de l'acier : 0,0000120.

On trouve, dans ces conditions, en plaçant le cylindre de laiton *en avant*:

Températures.	Echelle.
20,2	48 mm
54,0	96
55,0	97
55,5	98
55,5	98

Le déplacement apparent de l'échelle est de 98 — 48 ou 50 divisions; donc

$$L_t - L'_t = 50 \times 0,000229 = 0,011450$$

et

$$\frac{L_t - L'_t}{L_0 t} = 0,000006484;$$

or

$$\beta = 0,000012,$$

donc

$$\alpha = 0,000006484 + 0,000012 = 0,000018484.$$

Le coefficient de dilatation du laiton varie, suivant les différents observateurs, de

$$0,00001855 \text{ à } 0,00001875;$$

le résultat obtenu à l'aide du dilatomètre est donc très satisfaisant.

J'ai déterminé, enfin, la dilatation du cadmium, en supposant connue celle de l'étain :

Températures.	Echelle
46,0	96mm
52,6	175
53,8	177
54,1	178
54,4	178

On a ici

$$L_t - L'_t = 82 \times 0,000229 = 0,018778,$$

puis

$$\frac{L_t - L'_t}{L_0 t} = 0,00000985.$$

Or, β pour l'étain étant, d'après Lavoisier et Laplace, 0,00001957, il vient pour α :

$$\begin{array}{r} 0,00000985 \\ + 0,00001937 \\ \hline \alpha = 0,00002922 \end{array}$$

au lieu de 0,00005069 d'après Fizeau.

Je passe maintenant à l'indication des résultats obtenus en comparant la dilatation des aluns.

DILATATION DES ALUNS.

1^o *Alun d'ammonium comparé à l'alun de potassium.*

L'alun de potassium étant placé en avant et l'alun d'ammonium en arrière, on observe ce qui suit :

Températures.	Echelle.
16,20	191 mm
54,10	486
54,2	183
54,2	474
41,0	467
27,0	444
19,3	131

Il paraît résulter des indications de l'échelle que l'alun de potassium se dilate moins que l'alun d'ammonium, puisque les nombres de l'échelle vont en diminuant à mesure que la température s'élève. Mais on observe, en outre, que la chute des nombres de l'échelle est bien plus rapide encore pendant la période de refroidissement. L'élévation de la température a produit seulement un déplacement de 8 divisions de l'échelle, tandis que pendant le refroidissement ce déplacement a atteint 52 divisions! On doit évidemment conclure de là que l'alun de potassium se contracte relativement à l'alun d'ammonium dès que la température s'élève.

Dans les expériences de E. Wiedemann, la contraction de l'alun

commençait seulement aux environs de 50° et l'on voit maintenant qu'elle est sensible à partir de la température ordinaire si le sel est chauffé isolément, en dehors d'un liquide qui le comprime. La dissociation de ce sel a lieu pour toute élévation de la température et elle ne cesse pas sitôt que la température ne s'élève plus, mais pendant toute la période subséquente de refroidissement elle continue de s'achever. Il est à constater encore que cette dissociation de l'alun de potassium n'était pas directement visible : le sel avait conservé son aspect primitif bien que l'action de la chaleur se fût prolongée quelque temps. Le volume du sel se trouve, par conséquent, influencé par sa décomposition d'une manière extrêmement sensible.

Il peut être utile de connaître, au moins approximativement, la valeur de ces contractions relatives de l'alun de potassium ; elles sont données par le tableau suivant et elles se rapportent à un cylindre de 50 millimètres de hauteur :

Températures.	Diminution de longueur du cylindre.
16,2	0mm
54,2	0,00468
49,3	0,014040

2° Alun d'ammonium comparé à l'alun de thallium.

L'alun de thallium était placé en avant, c'est-à-dire que sa dilatation relative à l'alun d'ammonium devait se traduire, si elle était réelle, par un accroissement des nombres de l'échelle.

Voici les résultats de l'expérience :

Températures	Echelle.
18,8	207mm
22,0	208,7
30,0	209
32,0	210
54,0	210
43,5	209
22,0	207

On pourrait croire, à la suite de l'examen de ces nombres, que les deux aluns en question se dilatent presque également. Cependant il

n'en est rien; nous trouvons en effet la division 210 correspondant à deux températures différentes : 52° et 54°. N'est-il pas évident que si la dilatation de l'alun de thallium s'est arrêtée relativement à celle de l'alun d'ammonium, bien que la température ait continué à s'élèver, c'est qu'un phénomène nouveau, inverse du précédent, a fait sentir son influence? L'alun de thallium se contracte aussi relativement à l'alun d'ammonium, mais dans une mesure bien moindre que l'alun de potassium. Pendant la période de refroidissement, le sel en question diminue lentement de volume et il ne repasse plus, aux mêmes températures, comme il est facile de s'en assurer, par ses valeurs primitives : ainsi, après refroidissement, il accusait 207 divisions de l'échelle à la température de 22°, tandis qu'à la même température il marquait 208,7 pendant la période d'échauffement.

En un mot, le fait de l'élévation de la température de l'alun pendant quelque temps a amené une diminution permanente de ses dimensions.

Du reste, comme ces résultats sont rapportés par le dilatomètre à l'alun d'ammonium pris ici pour point de comparaison, il est intéressant de connaître le coefficient de dilatation de ces deux sels tel que le donnent les déterminations ordinaires, d'autant plus que la dilatation de l'alun de thallium n'avait encore été déterminée par aucune méthode. J'ai fait cette détermination en plaçant les sels au sein du xylol (*) et j'ai trouvé que le coefficient de dilatation de l'alun de thallium était

$$0,00002887 \text{ de } 0^\circ \text{ à } 50^\circ,$$

tandis que celui de l'alun d'ammonium est

$$0,00004571 \text{ de } 0^\circ \text{ à } 50^\circ,$$

c'est-à-dire que l'alun de thallium se dilate beaucoup moins, au sein du xylol, que l'alun d'ammonium.

Les résultats précédents se complètent singulièrement par la connaissance de ces nombres. Non seulement l'alun de thallium se

(*) Je donnerai, dans une note prochaine, les détails de ces déterminations; elles s'écartent trop pour le moment du sujet actuel pour les reproduire ici.

contracte dans le dilatomètre sous l'influence de la chaleur, mais l'alun d'ammonium présente la même particularité à un degré bien plus élevé. Il est facile de s'en assurer. En effet, d'après l'accroissement des nombres de l'échelle suivant l'élévation de la température, on en devrait conclure, étant donnée la position respective des aluns dans le dilatomètre, que l'alun de thallium se dilaterait plus que l'alun d'ammonium ; or le contraire a lieu dans le xylol, donc il faut que, dans le dilatomètre, l'alun d'ammonium se contracte plus que l'alun de thallium.

3^e Alun d'ammonium comparé à l'alun de chrome.

L'alun de chrome était placé, ici, en avant. Le résultat a été étonnant. La contraction de l'alun de chrome par suite de la dissociation produite par une température relativement basse a été telle que l'échelle de la lunette n'a pas suffi à la mesurer. Ainsi on trouve :

Températures.	Echelle.
17,4	163 ^{mm}
40 0	460
52,2	65
48,0	Hors de l'échelle.

Du reste, le résultat de la dissociation a été directement visible ici. Le cylindre d'alun de chrome, extrait du dilatomètre après refroidissement, présentait à sa surface de nombreux points effleuris qui montraient clairement que le sel avait perdu de l'eau.

En résumé, les aluns se comportent d'une manière différente, sous le rapport du changement de leur volume, selon qu'on les chauffe au sein d'un liquide dans lequel ils sont insolubles, ou bien qu'on les chauffe à l'air libre, en dehors de toute enveloppe liquide. Chauffés dans un liquide, ils paraissent se dilater régulièrement aussi longtemps que la température ne s'élève pas au delà d'environ 50°, mais après, la dissociation qu'ils éprouvent par l'action de la chaleur devient sensible et se traduit par une contraction du sel. Chauffés dans l'air, au contraire, ils se dissocient déjà à la moindre élévation de la température. La contraction qui en résulte est même

suffisante pour renverser l'effet que produirait la dilatation due à la chaleur.

Ceci étant, rien n'établit, jusqu'à présent, que la dilatation régulière des aluns au sein d'un liquide ne soit pas, elle aussi, influencée, mais dans une moindre mesure, par une contraction produite par un commencement de dissolution des sels. S'il en est bien ainsi et s'il est permis, en outre, de généraliser les résultats que je viens d'exposer en les étendant à tous les sels cristallisant avec de l'eau, on reconnaîtra sans peine que dans l'état actuel de nos moyens d'investigation, il ne nous est pas possible de connaître la véritable dilatation d'un cristal renfermant de l'eau. Les nombres recueillis jusqu'aujourd'hui ne doivent être considérés que comme une première approximation. Les spéculations auxquelles l'étude des phénomènes de la dilatation des cristaux pourra donner lieu devront tenir compte de cette circonstance, sous peine de perdre toute valeur réelle.

Ueber die Ausdehnung der Alaune.

(*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, Jahrgang XVII, Heft 4, 1884.)

Die in meiner vorhergehenden Mittheilung angegebenen Resultate machen es nicht unwahrscheinlich, dass die in meiner ersten Abhandlung (*) veröffentlichten Ausdehnungscoefficienten der Alaune nicht Körpern von der allgemeinen Formel $M_2(SO_4)_3 \cdot A_2SO_4 \cdot 24H_2O$, sondern theilweise deshydratisirten Alaunen entsprechen. Es schien mir deshalb von Wichtigkeit zu wissen, ob die Ausdehnung der eigentlichen Alaune, d. h. solcher, die nicht vorher auf 60—70° erwärmt worden sind, in den von mir vor zwei Jahren angegebenen Zahlen ihren Ausdruck findet.

Ich wiederholte die ganze Arbeit, indem ich nicht nur vorher nicht erwärmte Alaune dem Studium unterwarf, sondern mich auch zu gleicher Zeit in dieselben Bedingungen wie bei meiner ersten Arbeit zurücksetzte, um den Werth meiner früher angegebenen Resultate wieder feststellen zu können. Ich beeile mich die neuen Resultate anzugeben, da sie beweisen, dass eine kleine Änderung in der physikalischen Zusammensetzung eines Salzes einen noch grösseren Einfluss auf die Ausdehnung hat, als man es selbst bis jetzt ausgesprochen.

Bevor ich jedoch die Bedingungen angebe, unter welchen die Ausdehnung der Salze gemessen wurde, erkläre ich, dass ich keines-

(*) *Berichte*, XV, 1254.

wegs behauptet, dass meine jetzigen Zahlen die physikalische Ausdehnung, welche nur durch Wärme und durch keine andere chemische Ursache der Volumveränderung hervorgerufen wird, ausdrücken sollen. Ich gebe nur die Volumänderung der Alaune an, welche diese beim Erhitzen erfahren, ohne den Theil, der einer eventuellen Dissociation zuzuschreiben wäre, zu berücksichtigen.

Es wurde auf folgende Weise verfahren :

1. Das Volumen der chemisch reinen Alaune wurde mittelst eines Pyknometers in Xylol und nicht in Oel bestimmt. Ich habe Xylol anstatt Oel angewendet, weil dieser Kohlenwasserstoff bei niederer Temperatur dünnflüssiger ist, als Oel, und man deshalb die Luft, die sich auf dem Salze condensirt, vollkommen im Vacuum vertreiben kann, ohne dass Erwärmen dabei nöthig ist.

2. Es wurde den Alaunen eine bestimmte constante Temperatur gegeben dadurch, dass man sie im Pyknometer während drei Stunden in einem Trockenschrank liess, der durch Aether-, Aceton- oder Alkoholdampf erhitzt wurde; das Pyknometer stand in einem Gefäss ganz in Xylol eingetaucht, in welchem sich ein feines Thermometer befand. Es wurde alsdann herausgenommen und gewogen.

3. Jedesmal, nachdem das Pyknometer einer die gewöhnliche überschreitenden Temperatur ausgesetzt worden war, wurde es entleert und wieder mit frischem vorher nicht erwärmt Alaune (von demselben Gewicht) gefüllt.

4. Jede Bestimmung wurde bei jeder Temperatur drei Mal wiederholt.

5. Der wahrscheinliche Fehler einer Bestimmung wurde ermittelt, indem man das Pyknometer, mit Xylol allein gefüllt, zehn Mal bei derselben Temperatur abwog; die Ausrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab den Fehler ± 0.000566 g, bei einem mittleren Gewicht von 15.9501 g.

Die Resultate sind folgende; sie schliessen die des Thalliumalauns ein, mit dem ich mich bei meiner ersten Arbeit nicht beschäftigt hatte. Die Zahlen beziehen sich durch Berechnung auf Vol. = 1 bei 0° und auf die angegebenen Temperaturen.

Ausdehnungstabelle.

Temperatur.	Ammonium-Aluminium-alaun.	Kalium-Aluminium-alaun.	Rubidium-Aluminium-alaun.	Cäsium-Aluminium-alaun.	Thallium-Aluminium-alaun.	Kalium-Chromalaun.
0	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
10	1,000067	1,000072	1,000023	1,000048	1,0004353	1,000507
20	1,000136	1,000148	1,000063	1,000097	1,000267	1,001008
30	1,000204	1,000224	1,000098	1,000145	1,000396	1,001503
40	1,000275	1,000299	1,000442	1,000945	1,000551	1,002039
50	1,000652	1,000475	1,001118	1,002377	1,001883	1,003092
60	1,001367	1,002375	—	1,004189	1,002477	1,004820
70	1,002251	1,004991	—	1,005800	1,004178	—

Der wahrscheinliche Fehler beträgt pro 1° :

$\pm 0,0000022$ | $\pm 0,0000021$ | $\pm 0,0000020$ | $\pm 0,0000019$ | $\pm 0,0000019$ | $\pm 0,0000023$

Dichtigkeitstabelle.

Temperatur	Ammonium-alaun.	Kalium-alaun.	Rubidium-alaun	Cäsium-alaun.	Thallium-alaun.	Kalium-Chromalaun.
0	1,6413	1,7530	1,8852	1,9852	2,3236	1,8308
10	1,6412	1,7529	1,8851	1,9850	2,3253	1,8282
20	1,6411	1,7528	1,8850	1,9849	2,3250	1,8278
30	1,6410	1,7527	1,8849	1,9848	2,3247	1,8274
40	1,6409	1,7525	1,8843	1,9833	2,3243	1,8269
50	1,6401	1,7523	1,8830	1,9800	2,3212	1,8259
60	1,6391	1,7489	—	1,9767	2,3184	1,8202
70	1,6377	1,7444	—	1,9737	2,3159	—

Wahrscheinlicher Fehler bei :

20 | $\pm 0,0001$ | $\pm 0,0001$ | $\pm 0,0001$ | $\pm 0,0002$ | $\pm 0,0001$ | $\pm 0,0009$

Diese Zahlen beweisen genügend, dass die Alaune sich ungleich ausdehnen, wenn man sie vorher nicht während einiger Zeit erwärmt hat, und dass die Ausdehnung von 0 bis 20° eine sehr regelmässige,

aber eine sehr schwache (nur für Chromalaun nicht) ist. Diese Ausdehnung ist geringer als diejenige aller anderen Körper, deren Ausdehnungscoefficient bekannt ist [*]), ja die des Casiumalauns ist ungefähr 5 Mal kleiner bei 0 bis 20° als die des gewöhnlichen Glases.

Ueber 40° wird die Ausdehnung plötzlich eine sehr starke.

Ich gehe jetzt zu den Controlversuchen über, die ich mit vorher bei 60 bis 70° in Oel erhitzen Alaunen, die ebenfalls im Vacuum, bis jede Gasentwickelung aufgehört hatte, geblieben waren, ange stellt habe. Man wird sehen, dass man das in meiner ersten Abhandlung enthaltene Resultat aufrecht halten kann, nämlich, dass die Alaune sich von 0 bis 50° alle ungefähr gleich ausdehnen. Es wäre also überflüssig, die neuen Zahlen anzugeben; Folgendes jedoch zwingt mich zur Wiedergabe: Bei Controlirung der Berechnung meiner ersten Arbeit bemerkte ich, dass ich einen Fehler bei der Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten des Glases des gebrauchten Pyknometers begangen hatte. Dieser *constante* Fehler ändert nicht den relativen, aber den absoluten Werth der auf Volumeinheit zurückgeföhrten Resultate. Ich muss ihn also berichten, damit eine eventuelle Controle meiner Versuche anzustellen ist.

Ausdehnungstabelle.

Tempe- ratur.	Ammonium- alaun.	Kalium- alaun.	Rubidium- alaun.	Thallium- alaun.	Kalium- Chromalaun.
0	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
10	1,000482	1,000319	1,000440	1,000538	1,000478
20	1,000960	1,001013	1,000897	1,001086	1,000961
30	1,001465	1,001567	1,001327	1,001583	1,001434
40	1,00162	1,002076	1,001700	1,001779	1,001898
50	1,00163	1,002602	1,001981	1,001925	1,002348

Wahrscheinlicher Fehler bei 50°:

| ± 0,000174 | ± 0,000170 | ± 0,000175 | ± 0,000172 | ± 0,000170 |

(*) Vergl. *Physik.-chem. Tabellen* von LANDOLT und BORNSTEIN, S. 68 u. ff

Dichtigkeitstabelle.

Tempe- ratur.	Ammonium- alaun.	Kalium- alaun.	Rubidium- alaun.	Thallium- alaun.	Kalium- Chromalaun.
0	1,6427	1,7602	1,8705	2,3226	1,8293
10	1,6419	1,7593	1,8697	2,3213	1,8284
20	1,6411	1,7584	1,8688	2,3200	1,8275
30	1,6403	1,7575	1,8681	2,3189	1,8266
40	1,6401	1,7566	1,8673	2,3184	1,8258
50	1,6400	1,7556	1,8668	2,3181	1,8250

Wahrscheinlicher Fehler :

± 0,0004	± 0,0002	± 0,0004	± 0,0003	± 0,0004
----------	----------	----------	----------	----------

Also, in den Grenzen der Beobachtungsfehler bleibend, dehnen sich die Alaune gleichmassig aus, wenn sie vorher erhitzt worden sind. Sind sie aber nicht erwärmt worden, so ist die Ausdehnung 2 bis 8 mal kleiner.

Eine Erklärung dafür wäre folgende : Abgesehen davon, dass sie durch Erwärmen Krystallwasser verlieren, könnte man annehmen, dass die Hitze eine Dissociation hervorruft, so dass jeder Alaun sich verhalten würde, als bestände er aus einer Aneinanderlagerung von Aluminium- oder Chromsulfat, schwefelsaures Kalium, Ammonium u. s. w. und Wasser. Da nun die isomorphen Alkalisulfate gleiche *molekulare* Ausdehnung haben (*), so ist es auch möglich, dass das Ganze sich gleichmassig ausdehnen wird. Als Schluss dieser Hypothese wäre dann anzunehmen, dass die vorher erhitzten Alaune sich dem Zustande der Dissociation nahern, worin sie sich befinden, wenn sie in Wasser aufgelöst sind.

(*) *Berichte*, XV, 1940, b.

Sur la chaleur des alliages de plomb et d'étain.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XI, p. 40^o, n° 5, 1886.)

Les travaux de G.-A. Ermann (*) et de Rudberg (**) ont appelé l'attention des physiciens et des chimistes sur les propriétés des alliages fusibles et de leurs analogues.

Ermann avait montré, en 1827, que la densité de l'alliage de Rose passait par un maximum situé en dessous du point de fusion; en d'autres termes, cet alliage se contractait, à l'état solide, après s'être dilaté à la manière générale des corps, puis il se dilatait de nouveau jusqu'au point de fusion où il subissait une augmentation notable du volume.

Rudberg, peu de temps après les recherches d'Ermann, examina à son tour un grand nombre d'alliages, non en vue de connaître leur poids spécifique, mais bien pour s'assurer si leur chaleur latente de fusion était en rapport avec la chaleur latente de fusion de leurs constituants.

Les résultats de ses recherches ne répondirent pas à son attente, mais ils nous firent connaître une propriété curieuse des alliages. Ainsi, si l'on fond du plomb et de l'étain, en proportions quelconques, et si l'on plonge, dans la masse fondue, un thermomètre, en vue de comparer la durée du refroidissement avec la chute de la température, on voit que la température devient stationnaire en un certain point, sans qu'il se produise une solidification appréciable du

(*) *Annales de Poggendorff*, t. IX, p. 557.

(**) *Idem*, t. XVIII, p. 240.

métal; puis qu'elle tombe de nouveau pour stationner une seconde fois quand toute la masse se solidifie. Cette dernière température reste la même quelle que soit la proportion des métaux alliés; mais la première température varie et s'élève quand l'excès d'un métal sur l'autre grandit à partir d'une certaine limite. Rudberg explique ce phénomène en admettant que si l'on fond deux métaux en proportions quelconques, il se forme toujours une combinaison en proportions définies: c'est l'alliage chimique, dont le point de fusion est le plus bas; ensuite, la partie de l'un ou de l'autre métal, qui n'a pas trouvé place dans cette combinaison, est fondue avec elle et se met à cristalliser pendant le refroidissement à une température d'autant plus élevée que cette partie se trouve en proportion plus forte.

On le voit, les travaux d'Ermann et de Rudberg se complètent: les premiers ont fait connaître une anomalie des alliages à l'état solide, les seconds une anomalie à l'état liquide.

Depuis, plusieurs physiciens ont fait des alliages fusibles l'objet de leurs recherches; ils ont étudié les phénomènes découverts par Ermann et par Rudberg de manière à en pénétrer les particularités et à parvenir, dans la limite du possible, à une interprétation satisfaisante. Comme les recherches que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie pourront servir, je pense, à élucider la question, il sera utile de résumer, en quelques lignes, l'état actuel de celle-ci; on sera fixé facilement alors sur la part qui pourra revenir, dans la solution définitive du problème, à mes investigations.

Regnault avait observé que la chaleur spécifique des alliages fusibles était plus grande, vers 100°, que la moyenne de la chaleur spécifique de leurs constituants. Ce fait paraît avoir engagé Person à s'occuper aussi des alliages, dans ses travaux sur la chaleur latente et sur la chaleur spécifique (*).

Il trouva que la chaleur spécifique des alliages variait considérablement avec la température: ainsi le métal de d'Arcet a une chaleur spécifique de 0.069 vers 94°, tandis que vers 50° elle devient 0.037.

(*) *Annales de chimie et de physique*, t. XXI, p. 295; t. XXIV, p. 429.

Comme la moyenne de la chaleur spécifique des constituants de ce métal est 0.056, Person conclut que l'anomalie montrée par Regnault disparaît à des températures plus basses. La plus grande chaleur spécifique, vers 100°, du métal de d'Arcet ne provient pas d'un commencement de fusion s'achevant successivement avec la température, comme on l'admet pour la cire et pour d'autres substances qui se ramollissent fortement avant de fondre, parce que la température stationne vers 56°-58° sans ramollissement du métal. D'après cela, les alliages solides ne seraient, pour Person, des *combinaisons* qu'à des températures voisines de leur point de fusion, mais à des températures plus basses ils seraient des mélanges, la station inférieure de la température indiquant le point de décomposition; celle-ci serait d'ailleurs accompagnée d'une augmentation notable du volume, comme Ermann l'avait déjà fait voir.

Dans l'état liquide, Person admet, jusqu'à un certain point, l'existence d'alliages *chimiques*; du moins il partage la manière de voir de Rudberg et explique comme lui les stationnements successifs de la température pendant le refroidissement des alliages fondus.

L'opinion de Person, on doit le reconnaître, ne s'accorde guère, dans sa forme actuelle, avec ce que l'on sait aujourd'hui des combinaisons chimiques : on ne connaît pas d'exemple, que je sache, de corps composés chimiquement définis, allant se dissociant quand la température s'est suffisamment abaissée. Généralement c'est le contraire qui se produit, la composition des corps tendant plutôt à se simplifier quand la température s'élève et non quand elle s'abaisse. On verra cependant qu'elle contient un grand fonds de vérité : il suffira de définir convenablement l'acte de la composition et de la décomposition chimique pour la mettre en harmonie avec les faits connus à présent.

Je ne dirai rien du travail de F.-C. Calvert et R. Johnson (*) sur les alliages : on n'y trouve qu'un point à relever pour nous, savoir qu'il est des alliages dont le poids spécifique est la moyenne des poids spécifiques de leurs constituants et d'autres pour lesquels la chose ne se vérifie pas. Les auteurs définissent les alliages de la

(*) *Fortschritte der Physik*, t. XV, p. 16, 1859.

première catégorie des *mélanges* et ceux de la seconde des *combinaisons chimiques*, sans entrer dans plus de détails sur leur constitution.

Guldberg (*) s'est occupé aussi de la question. Il a observé également le double stationnement de la température pendant le refroidissement des alliages fondus et, comme Rudberg, il attribue le premier stationnement à une séparation d'une partie des métaux alliés et le second à la solidification totale.

Deux métaux donnés ne se combinerait que suivant une seule proportion, et tout alliage fait en dehors de cette proportion doit être considéré comme une dissolution de l'excès d'un des métaux dans la combinaison. La même considération a été étendue par Svanberg aux alliages formés de trois métaux.

Peu d'années après, Matthiesen (**), aidé de plusieurs élèves, a publié un grand travail sur le même sujet. Il fait remarquer qu'un alliage de deux métaux peut être, ou bien une solution solidifiée d'un métal dans un autre, ou bien une combinaison chimique, ou bien un mélange, ou enfin en partie l'un ou l'autre. Trouvant, avec raison, les poids spécifiques, la forme cristalline, les points de fusion peu propres à renseigner sur la nature chimique des alliages, il interroge la conductibilité de ces corps pour la chaleur et pour l'électricité; il arrive à admettre comme possibles tous les cas énumérés, ainsi :

1° Les alliages de plomb et d'étain, de cadmium et d'étain, de zinc et d'étain, de plomb et d'étain, de zinc et de cadmium seraient des solutions solidifiées d'un métal dans l'autre;

2° Les alliages de plomb et de bismuth, d'étain et de bismuth, d'étain et de cuivre, de zinc et de cuivre, de plomb et d'argent, d'étain et d'argent seraient des solutions solidifiées d'un métal dans une modification allotropique de l'autre;

3° Les alliages de bismuth et d'or, de bismuth et d'argent, de plomb et d'argent, de platine et d'argent, d'or et de cuivre, d'or et d'argent seraient des solutions solidifiées de modifications allotropiques des deux métaux;

4° Sn^5Au , Sn^2Au , Au^5Sn des combinaisons chimiques;

(*) *Fortschritte der Physik*, t. XVI, p. 352, 1860.

(**) *Idem*, t. XX, p. 15, 1864.

5^e Les alliages dont la composition est comprise entre Sn⁵Au et Sn²Au seraient des dissolutions solidifiées de combinaisons chimiques ;

6^e Les alliages de plomb et de zinc renfermant plus de 1.2 % de plomb ou plus de 1.6 % de zinc seraient des mélanges mécaniques de solutions solidifiées ;

7^e Les alliages de bismuth et de zinc renfermant plus de 14 % de zinc ou plus de 2.9 % de bismuth seraient des mélanges mécaniques de solutions solidifiées d'un métal dans une modification allotropique de l'autre ;

8^e La plupart des alliages d'argent et de cuivre seraient des mélanges mécaniques de solutions solidifiées des modifications allotropiques des deux métaux.

Pour prévenir une objection relative à la conclusion n° 4, Matthiesen admet cependant que les alliages de plomb et d'étain, qui ont un point de fusion fixe, le même pour tous (environ 188°), sont des combinaisons chimiques, mais existant seulement à l'état liquide ; à l'état solide, les propriétés de ces alliages seraient la moyenne des propriétés de leurs constituants.

J'ai tenu à reproduire les résultats principaux de Matthiesen parce qu'ils prouvent la nécessité d'admettre, dans bien des cas, des *modifications allotropiques des métaux* dans les alliages : comme on le verra par la suite, je suis arrivé aussi à une conclusion semblable en ce qui concerne les alliages de plomb et d'étain.

Enfin, il y a quelques années, Eilhard Wiedemann (*) a soumis la dilatation et la vitesse de refroidissement des alliages de *Rose* et de *Lipowitz* à un nouvel examen. Son but était de s'assurer si les anomalies manifestées par les alliages, pendant leur dilatation, devaient être attribuées à des modifications moléculaires.

D'après ces recherches, l'alliage fondu, chauffé jusqu'à 100°, se contracte régulièrement jusqu'à vers 95°-90°, puis pendant la solidification, il éprouve une forte contraction ; celle-ci ne s'achève qu'après trois à quatre heures. La température s'abaisse ensuite, la contraction continue ; elle se poursuit une fois jusqu'à vers 60°, une autre fois jusqu'à vers 70° seulement, pour faire place alors à une dilatation lente qui n'était pas toujours terminée après vingt-quatre ou trente-

(*) *Wiedemann's Annalen*, t. III, p. 237, 1878.

six heures. Après cela il se produit de nouveau une contraction régulière. Si, au contraire, on suit une voie inverse, c'est-à-dire si l'on chauffe l'alliage au lieu de le refroidir, on s'aperçoit que les températures auxquelles les anomalies s'accomplissent ne coïncident pas avec les premières; en outre, si l'alliage est chauffé rapidement de 20 à 88°, la dilatation est beaucoup plus grande que si l'échauffement dure longtemps, mais alors la contraction suivante est aussi beaucoup plus forte. A la suite d'un refroidissement rapide jusqu'à 20°, la contraction est également beaucoup plus forte, mais elle est suivie d'une dilatation qui ramène le volume à sa valeur normale correspondant à 20°.

Wiedemann explique ces phénomènes en admettant que ces alliages existent sous deux modifications : l'une α , stable à basse température et moins dense, l'autre β , stable à température plus élevée et plus dense. En chauffant rapidement, α se dilate presque sans modification jusqu'à 88°, parce que le temps lui manque pour se changer en β . En refroidissant rapidement, β se conserve presque identique à lui-même jusqu'à de basses températures, pour le même motif; mais avec le temps il se forme celle des modifications qui est la plus stable à la température donnée.

La conception de Wiedemann diffère entièrement de celles qui sont mentionnées plus haut; les anomalies des propriétés physiques ne s'expliqueraient pas par une décomposition pure et simple des alliages, comme Person le pensait, mais par le jeu de deux modifications : la chaleur qui se fait jour pendant le refroidissement de l'alliage solide comprendrait non seulement la chaleur spécifique, mais encore la chaleur de transformation de β en α .

E. Wiedemann a aussi mesuré les vitesses de refroidissement des alliages fondus et il s'est assuré, à ce sujet, que la première station de la température ne devait pas être considérée comme une station proprement dite, mais bien comme un ralentissement de la vitesse de refroidissement. Ce point a son importance parce qu'il permet d'assimiler les alliages fondus à une solution d'un sel dont la solubilité grandirait rapidement avec la température et qui serait placée dans une enceinte refroidie sous 0°. Une telle solution se refroidit aussi, rapidement d'abord, jusqu'à ce qu'un premier dépôt de sel mette de la chaleur en liberté; la vitesse de refroidissement se ralentit ensuite. De même la cristallisation se produit à une température d'autant plus élevée que la solution est plus concentrée.

Enfin, à une température suffisamment basse, le dissolvant se congèle, et la température reste longtemps stationnaire, pour finir par reprendre sa course descendante.

Cette dernière idée se rapproche de celle de Rudberg, mais elle la complète en ce sens que pour Rudberg la séparation du métal dissous se faisait à une température déterminée, tandis que pour Wiedemann elle a lieu d'une manière continue.

Telles sont, en résumé, les diverses manières de voir qui se sont succédé sur la constitution des alliages fusibles (*). Elles reviennent à considérer les alliages fondus comme une dissolution d'un des métaux dans une combinaison chimique à point de fusion relativement peu élevé et les alliages solidifiés comme variant de constitution avec la température, mais elles ne donnent aucune indication sur la raison probable du fait constant qu'un alliage chimique fond plus bas que ses constituants.

Cela étant, j'ai pensé qu'en déterminant, pour des intervalles de température restreints, la chaleur totale des alliages comparativement avec la chaleur de leurs constituants, on pourrait obtenir des renseignements précieux sur la constitution de ces corps, tant à l'état liquide qu'à l'état solide; peut-être serait-on mis en état de donner une réponse à la question de savoir pourquoi le point de fusion de ces corps est en dessous de celui de leurs constituants.

Comme il serait incommoder d'exposer les résultats théoriques auxquels je suis parvenu sans posséder les faits sur lesquels ils s'appuient, je crois bien faire en décrivant d'abord ceux-ci.

Recherches expérimentales.

Les déterminations ont porté sur onze alliages de plomb et d'étain répondant aux compositions suivantes :

1. PbSn	5. Pb ₅ Sn	9. PbSn ₄
2. Pb ₂ Sn.	6. Pb ₆ Sn.	10. PbSn ₅
3. Pb ₅ Sn	7. PbSn ₂	11. PbSn ₆ .
4. Pb ₄ Sn	8. PbSn ₃ .	

(*) Je n'ai tenu compte, dans les lignes précédentes, que des travaux utiles à résumer ici. Si je n'ai pas fait mention des belles recherches de Mazzotto, de Kupffer, de Bolley et d'autres, c'est uniquement parce que leur emploi ne s'indiquait pas pour mon étude actuelle.

Ils ont été obtenus en fondant ensemble leurs constituants chimiquement purs.

On a déterminé, pour chacun d'eux, la chaleur totale qu'ils renfermaient, de 10 en 10 degrés depuis 560° jusqu'100°. On a jugé superflu d'opérer à des températures plus basses, comprises par exemple entre 0° et 100°, parce qu'on pouvait admettre le résultat obtenu par Regnault dans ses mémorables recherches sur les chaleurs spécifiques et confirmé par Person, savoir que pour des températures *inférieures à 100°* la chaleur spécifique des alliages de plomb et d'étain est égale à la chaleur spécifique de leurs constituants.

La méthode adoptée pour mesurer la chaleur a été celle du refroidissement. Du reste, on n'avait pas le choix. Les travaux de Person et d'autres physiciens ont montré, à suffisance de preuve, que la méthode calorimétrique des mélanges ne fournissait pas des résultats comparables entre eux *pour les alliages*, parce que la quantité de chaleur contenue dans chacun d'eux dépend non seulement de la température, mais encore de la durée de l'échauffement. En outre, cette méthode ne s'applique que très incommodément lorsqu'on a en vue de déterminer la variation de la chaleur pour des intervalles très petits de températures élevées.

D'ailleurs, les reproches que l'on a faits à la méthode du refroidissement ne concernent pas le cas présent, puisque les alliages restent liquides, ou à peu près, depuis 560° jusqu'à 180°, c'est-à-dire dans la plus grande partie des limites de température utilisées; en outre, de 180° à 100° le défaut de la méthode était même en partie éliminé par le fait de la conductibilité des alliages pour la chaleur. Quoi qu'il en soit, il est à remarquer encore que si les résultats *absoluts* obtenus de 180° à 100° peuvent être incertains, il n'en est plus de même des résultats *relatifs*, et ce sont surtout ceux-ci qui sont importants pour la question. Il est clair, en effet, que de 180° à 170°, par exemple, la différence de conductibilité pour la chaleur n'est pas telle d'un alliage à l'autre, qu'elle puisse entacher la vitesse de refroidissement du métal de manière à occasionner une erreur sensible.

Chaque alliage a été fondu dans le même creuset en porcelaine fine, puis chauffé jusque 400°. Le creuset a été introduit alors dans une enceinte en cuivre rouge (fig. 1) dont la température était maintenue constante, à 11°, par un courant rapide d'eau alimentaire. La double enveloppe de cuivre de l'enceinte était encore protégée extérieurement par un bourrage d'étoupe. Le creuset était suspendu par

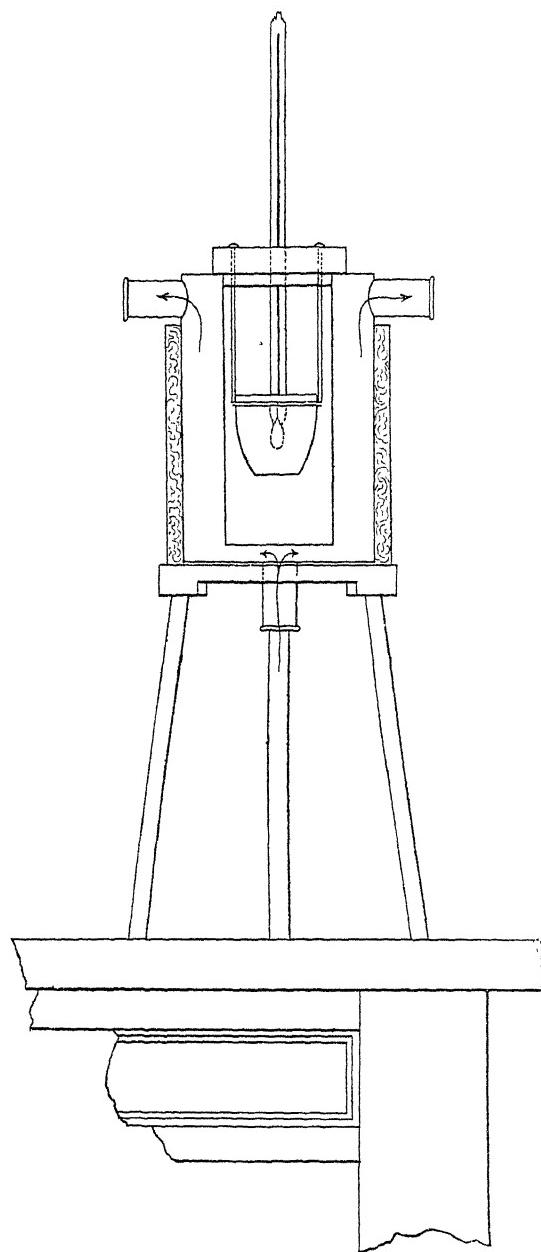


FIG. 4.

une armature légère en fil de laiton au bouchon qui fermait l'enceinte. Un couvercle en laiton muni à son centre d'un dé plongeant dans l'alliage fondu et destiné à recevoir la boule du thermomètre fermait le creuset. Pour établir la continuité métallique entre la boule du thermomètre et le dé, celui-ci renfermait une petite quantité d'alliage de Wood dont le point de fusion est à 65°. L'emploi de l'alliage de Wood n'avait aucun inconvénient, puisque ce métal restait encore complètement liquide à 400°, limite inférieure des températures où l'on a observé, et qu'en outre il servait à tous les alliages de la même manière.

Les durées du refroidissement étaient mesurées de 10° en 10° à l'aide d'un chronographe à aiguilles rattrapantes permettant d'enregistrer encore le cinquième de seconde.

Pour chaque métal on a fait cinq séries d'observations : celles-ci concordaient entre elles d'une manière très satisfaisante; les écarts ne comportaient que quelques secondes sur les 1,200 ou 1,500 que durait le refroidissement total depuis 560° jusqu'à 400°. Ceci prouve bien que, *si toutes les conditions restent les mêmes*, la méthode du refroidissement est une méthode fidèle.

Le thermomètre dont il a été fait usage était construit par M. Baudin, de Paris, et renfermait de l'azote pour empêcher le mercure d'entrer en ébullition quand la température dépassait 560°. Comme la boule de ce thermomètre plongeait seule dans l'alliage, il a fallu corriger toutes les températures indiquées en tenant compte de la longueur du fil de mercure sortant de l'enceinte chaude.

Voici le tableau de ces corrections :

TEMPÉRATURE		TEMPÉRATURE		TEMPÉRATURE		TEMPÉRATURE	
lue.	corrigeée.	lue.	corrigeée.	lue.	corrigeée.	lue.	corrigeée.
360	378,00	290	301,60	220	226,60	150	153,00
350	367,00	280	290,80	210	216,00	140	142,60
340	356,00	270	280,00	200	205,40	130	132,20
330	345,00	260	269,25	190	194,80	120	121,90
320	334,00	250	258,50	180	184,30	110	111,50
310	323,25	240	247,80	170	173,80	100	104,30
300	312,04	230	237,20	160	163,40		

Pour plus de facilité, on n'a cependant pas introduit, dès l'origine, les corrections dans les calculs des quantités de chaleur des alliages; on pouvait se dispenser de le faire parce qu'on avait moins pour objet de posséder des résultats absolus que des résultats relatifs. Ainsi, comme l'intervalle brut 550°-560°, par exemple, reste constant pour chaque métal, les chaleurs Q_1 , Q_2 correspondant à cet intervalle sont comparables entre elles, bien qu'elles se rapportent effectivement aux températures corrigées 567°-578°, ou encore, si on rapportait ces températures au thermomètre à air, à 565°8-575°8. Il suffira de remplacer, dans les tableaux donnant les résultats des mesures, les températures brutes par les températures corrigées pour rendre possible un contrôle à l'aide d'autres thermomètres.

Le calcul des quantités de chaleur abandonnées par les alliages de 10° en 10° a été fait d'après la formule bien connue :

$$\frac{PC + \mu}{P'C' + \mu} = \frac{t}{t'}, \quad (1)$$

dans laquelle P et P' représentent les poids de matière employée, C et C' les chaleurs spécifiques respectives, t et t' les durées des refroidissements d'égale valeur.

Pour plus de simplicité, on a toujours pris $P = P' = 100$ grammes.

Le nombre des calculs étant considérable, on a beaucoup simplifié le travail en faisant, de la formule (1), une application différente de l'ordinaire : ainsi, au lieu de calculer, pour chaque intervalle de température, la valeur de C en fonction de C' , on a calculé immédiatement la quantité de chaleur correspondant à cet intervalle, comme l'exemple suivant le démontre.

Si, pour un premier corps *connu*, la quantité de chaleur abandonnée de 560° à 550° pendant le temps t^1 est Q ,

$$\frac{Q_1}{t_1} = q$$

sera la quantité de chaleur perdue, *en moyenne*, dans l'unité de temps; pour un autre corps mettant un temps t_2 pour se refroidir du même intervalle 560°-550°, la quantité de chaleur cherchée Q_2 sera donnée par

$$Q_2 = t_2 q.$$

Il suffit donc de déterminer les diverses valeurs de q pour tous les intervalles de température à utiliser à l'aide des chaleurs connues d'une substance donnée (le plomb ou l'étain, dans le cas présent) pour posséder à la suite d'une simple multiplication les valeurs de Q_2 correspondantes.

Il est évident que cette manière de calculer revient à appliquer la formule (1), c'est-à-dire qu'elle est exacte. En effet, si on reprend

$$\frac{Q_1}{t_1} = q \quad \text{et} \quad t_2 q = Q_2,$$

on en déduit

$$\frac{Q_1}{t_1} = \frac{Q_2}{t_2},$$

ou

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{t_1}{t_2};$$

or Q_1 et Q_2 représentent non seulement la chaleur des substances soumises au refroidissement, mais encore la chaleur contenue dans le creuset en porcelaine, le couvercle, l'alliage de Wood, la partie plongée du thermomètre, les fils de suspension, etc., en un mot la quantité représentée par μ dans la formule (1); nous devons donc écrire

$$Q_1 = PC + \mu$$

et

$$Q_2 = PC' + \mu,$$

d'où enfin

$$\frac{PC + \mu}{PC' + \mu} = \frac{t_1}{t_2},$$

formule identique à (1).

Ce procédé de calcul est extrêmement commode surtout pour la détermination de la chaleur latente de fusion, car il suffit de multiplier la durée de la station du thermomètre par la valeur de q corres-

pondant à cette température. Le résultat est même absolument exact, car, dans le cas de stationnement du thermomètre, il n'y a pas lieu de tenir compte de la valeur de μ , le creuset et ses accessoires conservant *invariablement la même température*.

L'application de la méthode esquissée présuppose μ connu. La détermination de μ devait être faite empiriquement, parce qu'il n'était guère possible de connaître exactement la valeur en eau du creuset et de ses accessoires, surtout du thermomètre et des fils de suspension, ces derniers étant inégalement chauffés dans les parties s'éloignant du creuset.

A cet effet, on a d'abord déterminé, par la *méthode des mélanges*, la chaleur spécifique de l'étain et du plomb qui ont servi à la préparation des alliages.

Cette détermination était d'autant plus nécessaire que les valeurs de la chaleur spécifique de ces métaux n'étaient pas connues pour des intervalles de température suffisamment grands : les recherches de Bède (*), qui sont les plus complètes à ma connaissance, ne se rapportent qu'à une limite supérieure de température de 172°6 pour le plomb. En outre, il n'était pas de trop de comparer la chaleur des alliages à la chaleur des constituants, mesurée à l'aide de ceux-ci mêmes ; on éliminait, de cette manière, les erreurs pouvant provenir d'une non-identité des matières employées.

Chaleur spécifique du plomb.

On a fait usage du calorimètre décrit par Berthelot dans ses *Essais de mécanique chimique* (page 159).

Le plomb était découpé en petits fragments de la grosseur de grains de chanvre. On le chauffait, pour chaque détermination, pendant deux heures au moins dans un bain d'huile à température constante. Le métal était contenu dans un appareil formé de trois tubes à réaction en verre entrant librement l'un dans l'autre et dont l'espace vide annulaire, libre, compris entre l'un et l'autre tube, était rempli par de l'ouate. Le thermomètre employé avait sa boule

(*) *Mémoires couronnés et Mémoires des Savants étrangers publiés par l'Académie royale de Belgique*, coll. in-4°, t. XXVII, 1855.

au milieu des fragments de plomb; il était soutenu d'ailleurs parce qu'il passait par un bouchon en liège fermant le tube central.

On le voit, cet arrangement est celui dont H. Weber (¹) a fait usage quand il a déterminé la chaleur spécifique du diamant et du silicium en fonction de la température. On trouvera dans le mémoire de ce physicien les détails d'exécution que je crois inutile de reproduire ici.

Voici les résultats obtenus :

Numéros des expériences	Poids du métal.	Température du métal T.	température finale de l'eau θ.	Accroissement de température θ — t.	Chaleur spécifique moyenne de θ à T.	Valeur en eau du calorimètre
1	51,434	108,40	16,80	2,87	0,03084	50,628
2	51,434	108,40	18,92	2,73	0,03003	»
3	51,434	108,40	15,23	2,90	0,03064	»
4	51,284	196,60	13,56	3,72	0,03197	400,690
5	51,945	196,80	13,20	3,70	0,03194	»
6	33,962	281,20	15,52	3,08	0,03434	»
7	33,962	303,79	15,92	3,34	0,03440	»

On en déduit les valeurs moyennes suivantes :

Température initiale.	Température finale.	Chaleur spécifique.
16,98	108,40	0,03050
18,38	196,70	0,03195
15,72	292,49	0,03437

Voici, à titre de comparaison, les nombres trouvés pour la chaleur spécifique du plomb par Bède et par Regnault :

De 14 à 108° 0,03050 (Bède).
16 à 172° 0,03170 (Bède),
— 78 à 11° 0,03065 (Regnault).

(*) *Annales de Poggendorff*, t. CLIV, p. 367.

L'accord est aussi satisfaisant que possible. On déduit des valeurs trouvées la relation suivante, pour exprimer la chaleur spécifique moyenne de t à t' :

$$C_{16-292,2} = 0,02761 + 0,00002086t + 0,00000001746t^2. \quad (2)$$

Cette relation, à son tour, permet de calculer la chaleur contenue dans le plomb pour toute température ne s'écartant pas beaucoup des limites 16° et 292°2. Je donnerai plus loin le tableau contenant le résultat de ce calcul, non seulement parce qu'il sera utile pour le présent travail, mais aussi parce que la grande probabilité d'exactitude de la chaleur du plomb donne aux nombres obtenus une valeur absolue.

Chaleur spécifique de l'étain.

L'étain a été employé, comme le plomb, en petits fragments décomposés de lingots fondus et de la grosseur d'un grain de chanvre.

Résultats :

Numéros des expériences	Poids du métal	Température du métal T.	Température finale de l'eau θ	Accroissement de température θ - t.	Chaleur spécifique moyenne de θ à T.	Valeur en eau du calorimètre
1	26,902	75,2	22,00	2,20	0,05507	50,628
2	26,209	126,4	22,55	2,93	0,05450	"
3	26,209	122,9	20,00	2,85	0,05456	"
4	26,209	114,4	20,20	2,70	0,05536	"
5	26,209	107,4	17,45	2,60	0,05583	"
6	26,713	169,1	23,55	4,35	0,05664	"
7	24,617	194,2	16,85	2,54	0,05858	100,69
8	26,218	199,7	15,95	2,82	0,05894	"

Valeurs moyennes :

Température initiale.	Température finale.	Chaleur spécifique.
20,84	109,26	0,05506
16,40	196,95	0,05876
23,55	169,1	0,05716.

En comparant ces valeurs avec celles trouvées par Bède et par Bunsen, savoir :

De 15 à 100°	0,05445 (Bède)
15 à 172	0,05753 (Bède)
16 à 214	0,05832 (Bède)
0 à 100	0,0559 (Bunsen)

L'accord est également satisfaisant.

Les valeurs obtenues conduisent à la relation

$$C_{20-196,95} = 0,05032 + 0,00003646t + 0,00000006343t^2, \quad (3)$$

qui permet de calculer C pour toute température ne dépassant pas beaucoup les limites 20° et 196,95.

On a procédé ensuite à la détermination de la valeur de μ [de la formule (1)]. Pour cela on a déterminé la durée du refroidissement de 100 grammes de plomb et de 100 grammes d'étain, à l'aide de l'appareil décrit plus haut, de 10° en 10°, depuis 200° jusque 100°. On possédait alors tous les éléments nécessaires pour résoudre

$$\frac{PC + \mu}{P'C + \mu} = \frac{t}{t'}$$

par rapport à μ . Onze déterminations ont été faites ; elles ont fourni la valeur moyenne

$$\mu = 6,6200.$$

On a maintenant tous les éléments nécessaires pour déterminer la chaleur spécifique de l'étain et du plomb pour des températures supérieures aux limites indiquées plus haut pour les valeurs de C des équations (2) et (3) et même pour déterminer leur chaleur latente de fusion.

En effet, de 100° à 190° on connaît exactement la chaleur spécifique du plomb aussi bien que de l'étain; on calculera donc pour chacun des deux métaux, à titre de contrôle réciproque, les valeurs respectives de

$$\frac{Q + \mu}{t} = q,$$

pour tous les intervalles de 10° en 10° compris entre 100° et 190°. Ces valeurs de q doivent être égales; nous les donnerons plus loin dans les tableaux généraux de la chaleur du plomb et de l'étain.

A partir de 190°, on peut encore calculer

$$\frac{Q + \mu}{t} = q$$

de 10° en 10° depuis 190° jusqu'à 510°, mais pour le plomb seulement; ensuite, on se servira de ces valeurs pour déterminer la chaleur Q de l'étain de 10° en 10° depuis 190° jusqu'à 510°, en résolvant, pour chaque intervalle de 10°,

$$t \times q = Q_{\text{Sn}} + p.$$

On a de la sorte la chaleur de l'étain à l'état solide jusqu'au point de fusion (trouvé à 227.5), puis la chaleur latente de fusion et, enfin, la chaleur spécifique du métal fondu jusqu'à 510°. Le résultat a été satisfaisant : en effet, j'ai trouvé, pour la chaleur latente de fusion L ,

$$L = 14,651,$$

et pour la chaleur spécifique du métal fondu,

$$C = 0,0637.$$

Or, Person, auquel on doit les seules déterminations pouvant inspirer confiance, avait trouvé, par la méthode calorimétrique des mélanges,

$$L = 14,253 \\ C = 0,0637;$$

si l'on fait attention que ces nombres sont obtenus par deux méthodes différentes, on se convaincra que les probabilités d'exactitude sont très grandes. En admettant, enfin, que la chaleur spécifique de l'étain fondu varie très peu avec la température, ce qui est sensiblement le fait, on pourra prolonger les valeurs de C pour l'étain jusqu'à 560°.

Revenons maintenant au plomb que nous avons abandonné à 510°.

Calculant, cette fois à l'aide de l'étain, les valeurs

$$q = \frac{Q_{\text{sn}} + \mu}{t_{\text{sn}}}$$

de 10° en 10° depuis 510° jusqu'à 560°, on aura la chaleur du plomb, y compris la chaleur latente de fusion par

$$\mu + Q_{\text{pb}} = qt_{\text{pb}}.$$

On a trouvé, de cette manière, la chaleur latente de fusion

$$L = 5,320$$

et la chaleur spécifique du plomb fondu

$$C = 0,04096.$$

Person avait trouvé, par la méthode des mélanges,

$$L = 5,369$$

$$C = 0,0402,$$

résultat également satisfaisant.

Voici maintenant les tableaux généraux de la chaleur du plomb et de l'étain, calculée de 0° à 560°, ainsi que les tableaux généraux de la chaleur des alliages de plomb et d'étain calculée de 100° à 560° pour les motifs indiqués plus haut. On n'a cependant pas calculé, pour les alliages, la *chaleur spécifique* parce que le quotient $\frac{Q}{T}$ ne comprend pas seulement la chaleur spécifique, mais aussi la *chaleur de transformation*.

Tempe- rature T.	Chaleur spécifique de 0 à T.	Chaleur Q de 10° en 10°.	Chaleur totale de 0 à T (ΣQ)	Valeurs de $Q + \mu$.	Durée du refroidissement de 10°.	Valeurs de $Q + \frac{\mu}{t} = q$.
Plomb						
0	0,02729	»	»	»	»	»
10	0,02747	27,47	27,47	»	»	»
20	0,02769	27,90	55,38	»	»	»
30	0,02787	28,23	83,61	»	»	»
40	0,02809	28,75	112,36	»	»	»
50	0,02833	29,29	141,65	»	»	»
60	0,02854	29,59	171,24	»	»	»
70	0,02877	30,15	201,39	»	»	»
80	0,02901	30,69	232,08	»	»	»
90	0,02924	31,98	263,46	»	»	»
100	0,02949	31,74	294,90	»	»	»
110	0,02973	32,43	327,03	98,33	56'25	4,748
120	0,02999	33,76	369,88	99,96	50,20	4,994
130	0,03028	33,78	393,64	99,98	44,83	2,230
140	0,03053	34,43	427,42	100,63	40,15	2,506
150	0,03079	35,44	461,85	101,31	36,13	2,804
160	0,03106	35,97	496,96	102,17	32,60	3,134
170	0,03129	36,15	531,93	102,35	29,75	3,441
180	0,03156	36,50	568,08	102,70	27,01	3,802
190	0,03182	37,42	604,58	103,62	25,04	4,138
200	0,03210	37,56	642,00	105,18	23,50	4,479
210	0,03236	38,06	679,56	106,75	22,37	4,772
220	0,03266	38,18	718,52	107,21	20,40	5,255
230	0,03290	39,62	756,70	107,70	19,00	5,668
240	0,03318	39,68	796,32	108,55	18,32	5,926

Tempe- rature T.	Chaleur spécifique de 0 à T.	Chaleur Q de 40° en 10°	Chaleur totale de 0 à T(ΣQ)	Valeurs de $Q + \mu$.	Durée du refroidissement de 10°.	Valeurs de $\frac{Q + \mu}{t} = q$.
Plomb. (Suite.)						
250	0,03344	39,68	836,00	109,35	47,64	6,200
260	0,03373	40,35	876,35	110,05	46,93	6,500
270	0,03402	41,35	917,70	111,10	46,35	6,795
280	0,03435	49,57	957,27	113,77	46,00	7,236
290	0,03461	59,97	1027,24	126,17	46,50	7,647
300	0,03496	146,76	1170,00	212,96	26,00	8,498
307	fusion (*)	332,00	»	»	»	»
310	0,03555	664,09	1620,00	730,30	83,50	8,746
320	0,04096	41,71	4661,71	107,91	41,50	9,375
330	0,04096	39,61	4701,32	105,81	10,50	10,077
340	0,04096	42,40	4743,42	108,33	10,00	10,833
350	0,04096	41,19	4784,61	107,34	9,50	11,304
360	0,04096	40,16	1824,77	106,36	9,00	11,818
Étain. 100 grammes.						
0	0,04959	»	»	»	»	»
10	0,04997	49,97	49,97	»	»	»
20	0,05032	50,67	100,64	»	»	»
30	0,05072	51,52	152,16	»	»	»
40	0,05107	52,12	204,28	»	»	»

(*) La température brute 307 correspond à la température corrigée 322,38. — Pendant la solidification du plomb, la température tint par décroître lentement, de manière à fournir un raccordement à la courbe des refroidissements du plomb solide. La figure 2 (courbe du plomb), voir page 543, met en évidence la marche de la chute des chaleurs. La chaleur latente 332 n'a donc pas été observée directement, mais elle se rapporte à la partie ponctuée de la figure : cette circonstance explique pourquoi dans la 4^e colonne du tableau les nombres ne sont pas, entre 300 et 310°, la somme de tous les nombres de la colonne précédente. Cette marche du thermomètre pendant la solidification du plomb a dû nécessairement échapper dans l'emploi de la méthode calorimétrique des mélanges.

Température T.	Chaleur spécifique de 0 à T.	Chaleur Q de 40° en 40°.	Chaleur totale de 0 à T (ΣQ).	Valeurs de Q + μ.	Durée du refroidissement de 40°.	Valeurs de $\frac{Q + \mu}{t} = q$.
Étain. 100 grammes. (Suite.)						
50	0,05450	53,22	257,50	»	»	"
60	0,05189	53,84	311,34	»	»	"
70	0,05230	54,76	366,10	»	»	"
80	0,05278	56,44	422,24	»	»	"
90	0,05318	56,38	478,62	»	»	"
100	0,05354	56,78	535,40	»	»	"
110	0,05407	59,37	594,77	125,57	71,73	1,730
120	0,05459	60,34	653,08	126,51	64,25	1,969
130	0,05509	61,09	716,47	127,29	57,40	2,218
140	0,05562	61,51	776,68	127,71	51,43	2,482
150	0,05617	63,87	842,55	130,07	46,25	2,812
160	0,05669	64,49	907,04	130,69	41,75	3,130
170	0,05722	65,70	972,74	131,90	38,29	3,445
180	0,05786	68,74	1041,48	134,94	35,40	3,810
190	0,05842	68,50	1109,98	134,70	32,58	4,134
200	0,05898	69,62	1179,60	135,82	30,32	4,479
210	0,05957	71,37	1250,97	137,57	28,82	4,772
220	0,06025	74,53	1325,50	140,53	26,75	5,255
225	fusion (*)	1465,10	»	»	(258,48)	"
230	"	"	2889,10	1595,05	371,5	5,668
240	0,0637	63,70	2952,80	129,95	22,00	5,907
250	"	"	3016,50	129,95	21,00	6,488
260	"	"	3080,20	129,95	20,00	6,498
270	"	"	3143,90	129,20	19,00	6,805

(1) Température corrigée 233°.

Température T.	Chaleur spécifique de 0 à T.	Chaleur Q de 10 en 10 .	Chaleur totale de 0 à T. $\Sigma(Q)$.	Valeurs de $Q + \mu$.	Duree du refroidissement de 10°.	Valeurs de $\frac{Q + \mu}{t} = q$.
Étain 100 grammes (Suite.)						
280	»	»	3207,60	130,20	18,00	7,236
290	»	»	3271,30	130,00	17,00	7,647
300	»	»	3335,00	131,06	16,00	8,191
310	»	»	3398,70	131,20	15,00	8,746
320	»	»	3462,40	131,26	14,00	9,375
330	»	»	3526,10	131,00	13,00	10,077
340	»	»	3589,80	130,00	12,00	10,833
350	»	»	3653,50	130,00	11,50	11,304
360	»	»	3717,20	130,00	11,00	11,818

Tempé- rature.	Valeurs de q .	Durée du refroidis- sement t .	CHALEUR		Durée du refroidis- sement t .	CHALEUR	
			$Q = qt - \mu$.	$\Sigma(Q)$		$Q = qt - \mu$.	$\Sigma(Q)$
Alliage n° 1 : PbSn.							
100	»	»	»	»	»	»	»
110	1,746	61,00	40,30	40,30	68,00	52,53	52,53
120	1,948	56,50	45,65	85,95	62,00	56,56	109,09
130	2,224	54,50	55,01	140,96	60,50	68,35	177,44
140	2,494	72,0	113,37	254,33	69,00	105,88	283,32
150	2,808	42,0	51,73	305,70	42,50	53,14	336,46
160	3,132	36,5	48,19	353,89	40,50	60,64	397,10
170	3,443	37,0	61,49	415,08	42,00	78,40	475,50
180	3,806	222,0	778,73	4193,81	417,00	379,40	854,60
190	4,136	37,5	88,90	4282,71	33,00	70,29	924,89

Température.	Valeurs de q	Durée du refroidissement t .	CHALEUR		Durée du refroidissement t .	CHALEUR	
			$Q = qt - \mu$	totale $\Sigma(Q)$.		$Q = qt - \mu$	totale $\Sigma(Q)$.
Alliage n° 1 : PbSn (Suite.)							
200	4,479	40,0	112,96	4395,67	32,00	77,43	4002,02
210	4,772	37,50	142,75	4508,42	30,00	76,96	4078,98
220	5,255	42,50	137,44	4665,56	32,00	101,96	4180,94
230	5,668	42,50	174,69	4840,25	32,00	115,17	4296,41
240	5,907	26,30	90,33	1930,58	35,50	143,50	1439,64
250	6,488	19,00	51,37	4981,95	41,00	187,51	1627,12
260	6,493	18,50	53,95	2035,90	37,00	174,11	1801,23
270	6,805	16,88	48,70	2084,60	26,00	110,73	1911,96
280	7,236	15,70	47,40	2132,00	15,50	45,96	1957,92
290	7,647	15,12	49,46	2181,46	15,00	48,50	2006,42
300	8,491	14,13	52,92	2234,38	14,00	48,47	2054,89
310	8,746	13,14	48,80	2283,18	12,50	43,12	2098,01
320	9,375	12,00	47,07	2330,25	12,00	46,30	2144,32
330	10,077	11,70	51,62	2384,87	11,50	49,68	2194,00
340	10,833	10,94	52,36	2434,23	11,00	46,96	2240,96
350	11,304	10,40	17,87	2482,40	11,00	44,14	2285,10
360	11,818	9,65	47,90	2530,00	10,50	43,89	2323,00
Alliage n° 3 : Pb³Sn.							
400	»	»	»	»	»	»	»
410	4,746	67,00	50,78	50,78	67,50	51,65	51,65
420	4,980	64,00	60,52	111,30	60,50	53,59	405,24
430	2,224	73,50	97,26	208,56	58,50	63,90	169,14
440	2,494	48,00	53,51	262,07	44,50	44,78	213,92
450	2,808	39,00	43,31	305,38	38,00	40,50	254,42

Tempé- rature.	Valeurs de q .	Durée du refroidis- sement t .	CHALEUR		Durée du refroidis- sement t .	CHALEUR	
			$Q=qt-\mu$.	totale $\Sigma(Q)$		$Q=qt-\mu$.	totale $\Sigma(Q)$
Alliage n° 3 Pb³Sn. (Suite.)							
160	3,132	36,00	46,55	351,93	33,00	43,42	297,84
170	3,443	35,50	56,03	407,96	35,00	54,30	332,14
180	3,806	74,00	215,44	623,40	54,00	127,90	480,04
190	4,136	30,00	57,88	681,28	28,00	49,61	529,65
200	4,479	27,50	56,97	738,25	26,00	50,23	579,90
210	4,772	27,50	65,03	803,28	25,00	53,10	633,00
220	5,255	26,50	73,06	876,34	24,00	59,92	692,92
230	5,668	28,00	92,50	968,84	24,00	69,83	762,75
240	5,907	28,00	99,19	1068,03	23,00	69,66	832,41
250	6,188	31,50	128,72	1196,75	27,00	100,87	933,28
260	6,493	35,00	161,12	1357,87	30,00	128,65	1061,93
270	6,805	48,50	263,84	1621,71	36,00	178,78	1240,71
280	7,236	36,00	194,30	1846,01	49,00	288,36	1529,07
290	7,647	14,50	44,68	1860,69	34,00	170,86	1699,93
300	8,191	13,50	44,38	1905,07	13,00	44,28	1744,21
310	8,746	13,00	47,49	19^2,56	12,00	42,75	1786,96
320	9,375	12,00	46,30	1998,86	11,00	43,30	1830,26
330	10,077	11,00	44,64	2043,50	10,50	45,75	1876,01
340	10,833	10,10	43,24	2086,74	10,00	43,00	1919,01
350	11,304	9,85	45,26	2132,00	9,66	43,00	1962,01
360	11,818	9,35	44,34	2176,34	9,33	44,15	2006,15
Alliage n° 5 Pb⁵Sn.							
100	"	"	"	"	"	"	"
110	4,746	67,00	50,78	50,78	67,50	51,72	51,72
120	4,980	65,00	62,50	132,80	55,50	43,69	95,41

Tempé- rature.	Valeurs de $q.$	Durée du refroidis- sement $t.$	CHALEUR		Durée du refroidis- sement $t.$	CHALEUR	
			$Q = qt - \mu$	totale $\Sigma(Q)$		$Q = qt - \mu.$	totale $\Sigma(Q).$
Alliage n° 5 : Pb³Sn. (Suite.)							
130	2,224	50,00	45,00	158,28	46,00	36,10	131,51
140	2,494	42,00	38,55	196,83	43,00	41,30	172,81
150	2,803	37,50	39,10	235,93	38,00	40,50	213,31
160	3 132	33,50	38,72	274,68	37,00	49,68	263 00
170	3 442	34,50	52,58	327,23	42,50	80,12	343,14
180	3,806	46,50	106,97	434,20	29,00	44,17	382,28
190	4,136	26,00	41,33	473,58	27,00	45,47	432,75
200	4,479	26,00	50,25	525,83	25,00	45,77	478,52
210	4 772	22,50	41,17	567,00	24,00	48,33	526,85
220	5,255	23,00	54,66	621,66	23,00	54,66	581,51
230	5,668	22,50	61,49	682,85	22,50	61,33	642,84
240	5,907	12,00	4,68	687,53	22,00	63,75	706,59
250	6,188	33,00	138,00	825,53	25,50	91,59	798,18
260	6,495	25,50	99,42	924,95	23,00	83,48	881,36
270	6,803	32,00	151,56	1076,51	31,00	144,75	1026,41
280	7,236	41,50	234,09	1310,60	40,00	223,24	1249,35
290	7,647	52,50	335,27	1645,87	53,00	339,09	1588,44
300	8,191	43,00	40,28	1686,45	42,00	32,09	1620,53
310	8,746	42,00	38,75	1724,90	42,50	43,12	1663,65
320	9,375	41,50	41,61	1766,51	41,50	41,56	1705,21
330	10 077	40,50	39,61	1806,12	41,00	44,64	1749,85
340	10,833	40,00	42,13	1848,25	40,50	47,55	1797,40
350	11,304	9,50	41,49	1889,44	40,30	61,53	1858,93
360	11,818	8,70	40,62	1930,06	40,00	51,98	1910,91

Température.	Valeurs de q .	Durée du refroidissement t .	CHALEUR		Durée du refroidissement t	CHALEUR	
			$Q = qt - \mu$.	totale $\Sigma(Q)$.		$Q = qt - \mu$.	totale $\Sigma(Q)$.
Alliage n° 7 : PbSn².							
100	»	»	»	»	»	»	»
110	1,746	65,50	48,46	48,46	72,00	59,51	59,51
120	1,980	60,50	53,59	101,75	66,50	65,53	123,04
130	2,224	57,50	61,68	163,43	59,50	66,43	194,47
140	2,494	54,00	83,43	248,86	56,00	70,97	262,14
150	2,808	45,00	60,46	309,02	47,50	67,18	329,32
160	3,132	38,50	54,38	363,40	44,50	73,17	402,49
170	3,443	37,50	62,91	426,31	47,00	95,62	498,41
180	3,806	374,50	1347,73	1776,04	395,50	1439,07	1937,48
190	4,136	37,00	86,83	1860,87	67,00	210,91	2148,09
200	4,479	37,50	101,76	1962,63	30,00	68,17	2206,26
210	4,772	30,00	76,96	2039,59	27,00	62,64	2258,90
220	5,235	25,50	67,80	2107,39	25,50	67,80	2316,70
230	5,668	22,00	58,49	2165,88	22,50	55,66	2372,36
240	5,907	19,72	50,33	2216,21	21,50	60,80	2433,16
250	6,188	19,56	52,37	2268,58	20,00	57,56	2490,72
260	6,495	18,45	53,64	2322,22	18,50	53,96	2544,68
270	6,805	17,40	52,43	2374,65	18,50	59,69	2604,37
280	7,236	16,40	52,35	2427,00	16,00	49,57	2653,94
290	7,647	15,24	50,37	2477,37	18,50	73,27	2729,21
300	8,191	15,10	57,47	2534,84	11,00	23,90	2753,44
310	8,746	13,60	52,69	2587,53	14,50	60,62	2813,73
320	9,375	12,70	52,81	2640,34	13,50	60,36	2874,09
330	10,077	12,00	54,74	2695,08	12,50	60,72	2934,81
340	10,833	11,36	56,92	2752,00	11,51	58,49	2983,30

Tempé- rature.	Valeurs de q .	Durée du refroidis- sement t .	CHALEUR		Durée du refroidis- sement t .	CHALEUR	
			$Q = qt - \mu$.	totale $\Sigma(Q)$.		$Q = qt - \mu$.	totale $\Sigma(Q)$.
Alliage n° 7 : PbSn². (Suite.)							
350	41,304	10,21	49,30	2801,30	10,71	54,92	3038,22
360	41,818	10,00	52,93	2854,23	10,15	53,78	3092,00
Alliage n° 9 : PbSn⁴.							
100	"	"	"	"	"	"	"
110	1,746	74,00	63,04	63,44	72,00	59,51	59,51
120	1,980	68,50	68,46	431,87	65,00	62,50	122,01
130	2,224	63,50	73,02	206,89	59,50	66,13	188,14
140	2,494	57,00	75,96	282,83	55,00	70,97	259,11
150	2,808	49,00	72,44	355,26	47,50	67,18	326,29
160	3,132	43,00	66,50	421,75	43,00	68,47	394,76
170	3,443	40,00	68,77	490,53	38,00	64,63	459,39
180	3,806	451,00	1640,30	2130,83	60,00	162,16	621,55
190	4,136	32,40	434,00	2265,48	286,00	4116,69	1738,24
200	4,479	32,00	77,42	2342,60	483,00	753,46	2491,70
210	4,772	26,50	60,23	2402,83	27,00	62,64	2554,34
220	5,255	25,00	65,47	2468,00	25,00	65,47	2619,51
230	5,668	23,50	67,00	2535,00	23,00	64,16	2683,67
240	5,907	22,00	63,73	2598,75	21,50	60,80	2744,47
250	6,188	21,00	60,45	2662,50	20,00	57,56	2802,03
260	6,495	19,50	54,93	2722,95	19,00	57,20	2859,23
270	6,805	17,80	53,19	2777,88	18,00	56,29	2915,52
280	7,236	16,50	56,15	2831,07	17,00	56,81	2972,33
290	7,647	16,00	58,30	2887,92	16,26	58,15	3030,48
300	8,191	15,20	53,62	2945,52	15,36	59,66	3090,14
310	8,746	13,70	56,60	2999,14	14,50	60,50	3150,64

Tempé- rature.	Valeurs de q .	Durée du refroidis- sement t .	CHALEUR		Durée du refroidis- sement t .	CHALEUR	
			$Q = qt - \mu$.	totale $\Sigma(Q)$.		$Q = qt - \mu$.	totale $\Sigma(Q)$.
Alliage n° 9 : PbSn¹. (Suite.)							
320	9,375	13,07	56,60	3035,44	13,21	57,67	3208,34
330	10,077	12,40	58,63	3114,07	12,40	58,72	3267,03
340	10,833	11,27	56,00	3170,05	11,55	58,97	3326,00
350	11,304	10,09	57,03	3227,08	10,92	57,23	3383,23
360	11,818	10,50	57,95	3285,03	10,40	56,77	3440,00

Tempera- ture	Valeurs de q .	Durée du refroidisse- ment t .	CHALEUR	
			$Q = qt - \mu$	totale $\Sigma(Q)$
Alliage n° 11 . PbSn⁶.				
100	"	"	"	"
110	1,746	76,00	66,80	66,80
120	1,980	68,00	68,44	135,24
130	2,224	61,00	69,42	204,66
140	2,494	59,00	80,95	285,61
150	2,808	53,50	84,03	369,64
160	3,132	53,00	99,80	469,44
170	3,443	61,50	145,54	614,98
180	3,806	248,00	763,51	1378,49
190	4,136	139,00	508,70	1887,19
200	4,479	130,00	516,07	2403,26
210	4,772	28,00	67,42	2470,68
220	5,255	25,00	63,17	2553,85
230	5,668	23,00	64,16	2600,01

Tempéra ture.	Valeurs de q .	Durée du refroidisse- ment t .	CHALEUR	
			$Q = qt - p.$	totale $\Sigma(Q)$.
Alliage n° 11 : PbSn⁶. (Suite.)				
240	5,907	24,00	57,85	2657,86
250	6,188	20,00	57,56	2715,42
260	6,495	18,96	56,96	2772,38
270	6,805	18,82	58,48	2830,86
280	7,236	18,82	55,57	2886,43
290	7,647	16,45	59,60	2946,03
300	8,191	15,46	60,47	3006,50
310	8,746	14,45	60,24	3066,74
320	9,375	13,42	59,67	3126,44
330	10,077	12,40	58,72	3185,43
340	10,833	11,50	58,38	3243,51
350	11,304	11,00	60,39	3303,90
360	11,818	10,40	56,80	3360,70

Discussion des résultats. — Conclusions.

Afin d'obtenir une vue d'ensemble des résultats mentionnés dans les tableaux précédents, on a construit, pour chaque alliage, un diagramme dans lequel les températures sont les abscisses et les quantités totales de chaleur [$\Sigma(Q)$] les ordonnées. Ces diagrammes sont reproduits à petite échelle dans la figure 2 ci-après. On y a fait figurer aussi le diagramme de la chaleur du plomb et de la chaleur de l'étain.

On le voit, la chaleur des alliages diminue d'abord proportionnellement à la température, puis la perte de chaleur s'accentue davantage. Pour les alliages riches en plomb, le rapport

$$\frac{(Q)_T}{T}$$

cessé bientôt d'être constant. Les alliages Pb⁶Sn et Pb⁵Sn montrent même une chute complète pour la même température de 286°5 (corrigée = 297°5). C'est en ce point que l'on observe une première

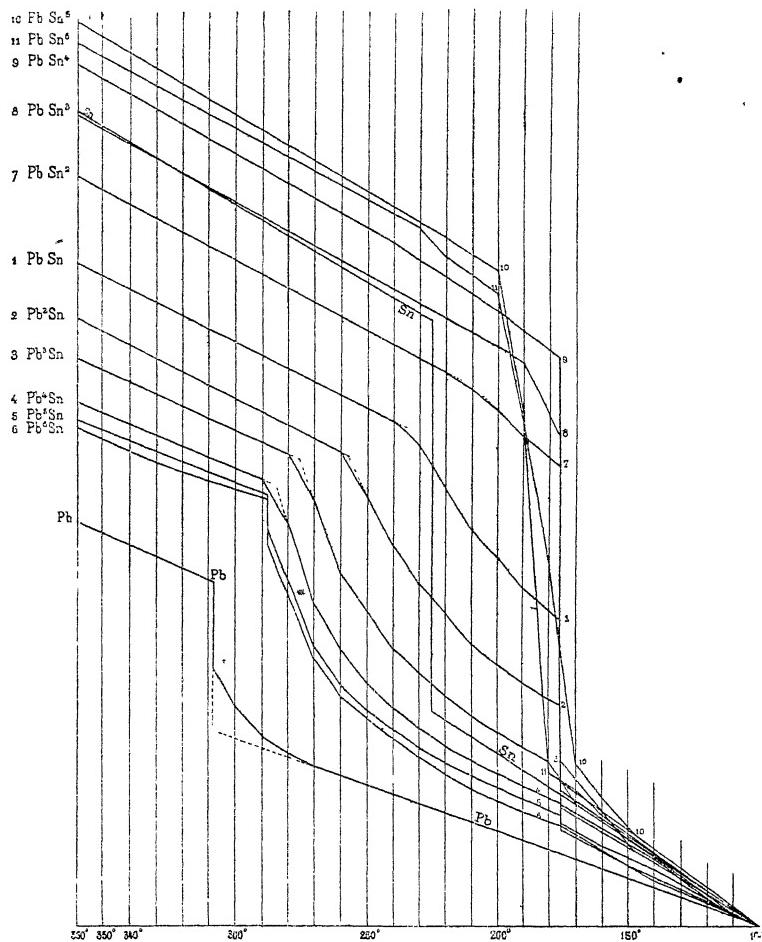


FIG. 2.

station de la température; les métaux perdent une première partie de leur chaleur latente de fusion. A partir de ce point, la diminution de (Q) change successivement avec la température jusqu'à la seconde station.

Pour les alliages moins riches en plomb, le rapport $\frac{Q}{T}$ reste constant jusqu'à des températures d'autant plus basses que la composition se rapproche plus de PbSn⁴. Quand la teneur relative en étain dépasse PbSn⁴, le rapport $\frac{Q}{T}$ paraît de nouveau perdre de sa constance. Mais pour aucun autre alliage que les deux premiers mentionnés, on n'a pu observer une véritable station de la température à un point supérieur au point de solidification proprement dit. Ceci est entièrement d'accord avec ce que Wiedemann avait déjà vu (*).

On n'a pas trouvé que le point de solidification proprement dit fût entièrement identique pour chacun de ces alliages. Le tableau suivant indique la position de la station pour huit alliages :

Alliages.	Point de solidification (température brute).
PbSn	177°3
Pb ² Sn	176°3
Pb ³ Sn	177°0
Pb ⁴ Sn	175°0
Pb ⁵ Sn	175°0
PbSn ²	175°3
PbSn ³	179°0
PbSn ⁴	183°0

L'alliage Pb⁶Sn présente un point de solidification de si courte durée qu'il n'a pu être déterminé exactement, et les alliages PbSn⁵ et PbSn⁶ ont leur température s'abaissant continuellement de 200° à 175°, ou à 170°, sans jamais présenter de véritable station.

Il est clair qu'on n'a pas pu reproduire ces faits dans le diagramme à petite échelle (fig. 2).

Après avoir terminé cet examen superficiel qui n'avait d'autre but que de faciliter notre orientation, passons à la comparaison des quantités de chaleur $\Sigma(Q)$ des alliages avec la chaleur de leurs constituants. Nous arriverons à un résultat qui, me paraît-il, n'est pas sans importance pour la connaissance de la structure des alliages.

On a calculé la quantité de chaleur que renfermerait chacun de

(*). G. Wiedemann's Annalen, t. III, p. 237.

ces onze alliages de 100° à 560° dans l'hypothèse où leurs constituants ne seraient pas *alliés*, en y comprenant bien entendu la chaleur latente de fusion : le résultat des calculs se trouve dans la colonne 4 du tableau suivant; la colonne 5 renferme, d'autre part, la chaleur $\Sigma(Q)$ 100° à 560° trouvée pour chacun des alliages.

Alliages.	Chaleur de Pb.	Chaleur de Sn.	Ensemble.	$\Sigma(Q)$ trouvé.	Différences
PbSn . . .	974,52	1155,31	2129,83	2530,00	401,52
Pb ² Sn . . .	1192,56	702,54	1895,10	2323,00	427,90
Pb ³ Sn . . .	1285,90	507,81	1793,71	2176,34	382,63
Pb ⁴ Sn . . .	1339,45	396,45	1735,90	2006,15	370,25
Pb ⁵ Sn . . .	1373,57	325,50	1699,07	1930,06	230,99
Pb ⁶ Sn . . .	1397,28	276,18	1673,46	1910,91	237,43
PbSn ² . . .	714,86	1695,26	2410,12	2854,23	344,11
PbSn ³ . . .	564,60	2007,71	2572,31	3092,00	519,69
PbSn ⁴ . . .	466,37	2211,98	2678,35	3285,03	606,68
PbSn ⁵ . . .	397,52	2355,17	2752,69	3440,00	687,31
PbSn ⁶ . . .	346,10	2462,07	2808,17	3318,70	510,53

Ainsi donc, la quantité de chaleur contenue dans chacun de ces alliages est considérablement supérieure à la somme des chaleurs de leurs constituants. La différence est si forte qu'il ne peut être question, ici, d'une erreur d'observation : il s'agit, en nombres absolus, de plusieurs *centaines de calories* pour un poids de matière de 100 grammes.

Pour interpréter d'une manière aussi certaine que possible cet écart considérable, il est nécessaire de posséder, au préalable, un renseignement essentiel : on doit savoir dans quel rapport se trouve la chaleur spécifique des alliages à l'état fondu avec la chaleur spécifique de leurs constituants, évaluée entre les mêmes limites de température.

On a donc calculé la chaleur spécifique de chaque alliage dans l'hypothèse où ses constituants ne seraient pas *alliés* et on l'a

comparée avec la chaleur spécifique déduite directement de l'observation.

Pour diminuer autant que possible les erreurs, on a comparé les chaleurs spécifiques pour chaque métal entre les intervalles de température les plus grands possible. La limite supérieure de température s'indique d'elle-même : c'est 360°; quant à la limite inférieure, on l'a choisie à la température où le rapport

$$\frac{(Q)_T}{T}$$

cessé de rester constant pour un alliage donné. Voici le tableau résumant le calcul :

Alliages.	Intervalles de tempéra-ture T.	Q calculé.	Q trouvé.	$C = \frac{Q}{T}$ trouvés.	$C = \frac{Q}{T}$ calculés.	Differences
PbSn	240 à 360	590,58	599,22	0,04921	0,04972	0,00051
Pb ² Sn	290 360	324,83	322,58	0,04597	0,04608	0,00014
Pb ³ Sn	280 360	356,71	360,33	0,04459	0,04504	0,00046
Pb ⁴ Sn	290 360	306,55	306,12	0,04379	0,04393	0,00014
Pb ⁵ Sn	290 360	302,99	284,49	0,04328	0,04060	0,00268
Pb ⁶ Sn	290 360	300,53	290,38	0,04293	0,04446	0,00147
PbSn ²	230 360	689,98	688,35	0,05374	0,05295	0,00079
PbSn ⁵	230 360	719,01	721,64	0,05530	0,05551	0,00021
PbSn ⁴	240 360	681,22	686,28	0,05657	0,05749	0,00052
PbSn ³	250 360	635,71	637,97	0,05779	0,05799	0,00020
PbSn ⁶	230 360	761,23	760,69	0,05855	0,05851	0,00004

Ainsi, si l'on excepte les alliages les plus riches en plomb, Pb⁵Sn et Pb⁶Sn, les différences des valeurs des chaleurs spécifiques n'ont aucune signification réelle : elles sont tantôt positives, tantôt négatives, et elles rentrent dans les limites des erreurs d'observation.

Les alliages Pb⁵Sn et Pb⁶Sn ont présenté, on se le rappelle, un point de fusion supérieur; on ne pouvait donc pas s'attendre pour

aux à une concordance aussi satisfaisante que pour les autres alliages.

On est fondé à conclure que la chaleur spécifique des alliages, prise assez loin au-dessus du point de fusion, est égale à la chaleur spécifique moyenne de leurs constituants. Ce fait prouve qu'à ces températures les alliages se comportent comme de *simples mélanges mécaniques*.

En outre, Regnault ayant démontré qu'à des températures suffisamment basses il en était de même, on peut écrire, en posant :

- P le poids de l'alliage ;
- c sa chaleur spécifique à l'état solide ;
- θ la température où commence le travail de la modification moléculaire ;
- λ la chaleur nécessaire pour opérer cette modification rapportée à 1 degré ;
- t le point de fusion ;
- C la chaleur spécifique à l'état liquide :

$$Q = Pct + P\lambda(t - \theta) + PL + PC(T - t). \quad (1)$$

Cette équation ne s'applique qu'aux cas où il n'y a plus de modification moléculaire au-dessus de la température t , c'est-à-dire au cas où le rapport $\frac{Q}{T}$ reste constant à partir de t : les alliages PbSn³ et PbSn⁴ réalisent cette condition. Quand il n'en est pas ainsi, le second membre de (1) doit renfermer encore un terme de la forme

$$P\lambda(\tau - t).$$

Pour l'un des constituants de l'alliage, on a de même :

$$q_1 = p_1c_1t + p_1C_1(T - t) + p_1l_1 \quad (2)$$

et pour l'autre :

$$q_2 = p_2c_2t + p_2C_2(T - t) + p_2l_2; \quad (3)$$

p_1 et p_2 satisfont à la relation

$$p_1 + p_2 = P.$$

Ces deux dernières relations ne sont rigoureusement vraies que si la chaleur spécifique, à l'état liquide, est constante depuis t jusque T . On peut faire cette supposition sans erreur appréciable.

Faisant la somme de (2) et de (5) et la soustrayant de (1), on a :

$$Q - (q_1 + q_2) = Pct - (p_1 c_1 + p_2 c_2)t + PC(T - t) - (p_1 C_1 + p_2 C_2)(T - t) \\ + \lambda P(t - \theta) + PL - (p_1 l_1 + p_2 l_2).$$

Or, par expérience :

$$Pct = (p_1 c_1 + p_2 c_2)t$$

et

$$PC(T - t) = (p_1 C_1 + p_2 C_2)(T - t);$$

donc :

$$Q - (q_1 + q_2) = \lambda P(t - \theta) + PL - (p_1 l_1 + p_2 l_2);$$

mais $Q - (q_1 + q_2)$ a, d'après ce que nous avons vu, une valeur toujours positive et même très grande; donc

$$\lambda P(t - \theta) + PL > (p_1 l_1 + p_2 l_2).$$

Ou bien la chaleur qui opère les transformations moléculaires des alliages est supérieure à la chaleur latente de fusion des constituants supposés non alliés.

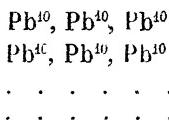
Il serait absurde de considérer cet excès de chaleur comme provenant de ce que la fusion de l'alliage a lieu à une température inférieure aux points de fusion des constituants, car Person a démontré qu'au contraire la chaleur latente de fusion diminue, pour une même substance, quand la fusion s'accomplit à des températures plus basses (*). Ainsi l'eau, par exemple, en se solidifiant à — 10 degrés, dégage seulement 74.2 calories, au lieu de 79 qu'elle dégage quand elle se solidifie à 0 degré.

Il en résulte que *dans un alliage fondu la LIQUIDITÉ est plus parfaite que dans les constituants fondus séparément.*

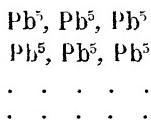
(*) *Annales de chimie et de physique*, t. XXI, p. 293.

Voici comment on peut concevoir commodément ce fait.

Le plomb à l'état solide serait formé de groupes d'atomes, ou molécules, tels que Pb^{10} , par exemple (le nombre 10 n'a évidemment qu'une signification indicative et non restrictive). Un fragment de plomb solide d'un poids donné devrait alors être figuré ainsi :

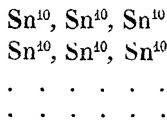


L'acte de la fusion aurait pour effet de *dépolymériser*, en partie, ces molécules, pour les amener à l'état de Pb^5 , par exemple; de cette manière, le même poids de plomb fondu devra être figuré par :

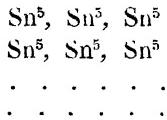


Le travail de dépolymérisation serait effectué par la chaleur latente de fusion; celle-ci servirait de mesure à ce travail.

De même pour l'étain solide on aurait un groupement



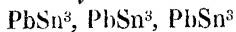
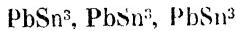
et pour l'étain fondu



La chaleur latente de fusion de l'étain serait plus grande que la chaleur latente du plomb parce que le travail nécessaire pour dépolymériser l'étain serait supérieur au travail demandé pour le plomb.

En un mot, ces métaux seraient formés, à l'état liquide, de molécules plus petites qu'à l'état solide, et comprenant 5 atomes au lieu de 10, par exemple.

D'autre part, dans la formation d'un alliage de composition $PbSn^5$, par exemple par le mélange de $Pb^5 + 5Sn^5$ à l'état fondu, il se produirait des groupes $PbSn^5$ au nombre de cinq :



• • • • •

• • • • •

qui ne contiendraient chacun que 4 atomes au lieu de 5; en d'autres termes, le plomb fondu et l'étain fondu subiraient une nouvelle dépolymérisation nécessitant *un supplément de chaleur*. En fait, Mazzotto (*) a montré que si l'on mélange du plomb et de l'étain fondus il se produit *un abaissement de la température*.

Or, s'il est vrai que, *toutes autres conditions étant supposées égales d'ailleurs*, les corps sont d'autant plus fusibles que leurs molécules comptent un plus petit nombre d'atomes, on conçoit qu'*un alliage doit avoir un point de fusion situé en dessous des points de fusion de ses constituants*. L'abaissement de ce point devra être évidemment une fonction de la dépolymérisation.

D'après ce que nous avons vu plus haut, les alliages fondus, de plomb et d'étain, se comportent, à une température suffisamment élevée, comme des mélanges mécaniques de plomb et d'étain; il ne serait donc pas impossible que les groupes $PbSn^5$, dans l'exemple choisi, fussent décomposés eux-mêmes de manière que l'on n'aurait, pour ainsi dire, qu'une dissolution mutuelle et réciproque de plomb et d'étain. On est plus ou moins porté à admettre ceci si l'on fait attention que l'excès de chaleur trouvé dans les alliages a été en augmentant (voir plus haut) jusqu'à $PbSn^5$, puis pour $PbSn^6$ on a cependant eu une quantité plus petite. La dépolymérisation des métaux serait donc produite par la présence d'une quantité suffisante d'étain.

Portons maintenant notre attention sur un autre point.

Si, à la vérité, la décomposition de groupes Pb^{10} et Sn^{10} consomme de la chaleur, la formation des groupes $PbSn^5$ doit en dégager, sinon le plomb et l'étain n'auraient aucune affinité chimique l'un pour l'autre. A la chaleur consommée dans le premier acte vient donc s'ajouter algébriquement la chaleur dégagée de l'autre; la diffé-

(*) *Rendiconti del R. Istituto Lombardo*, sér. 2, vol. XVIII, fasc. 3.

rence pourra être positive ou négative, selon que la chaleur de formation de l'alliage sera plus petite ou plus grande que la chaleur de dépolymerisation. Et, en effet, Person et après lui Mazzotto ont déjà observé un dégagement de chaleur pendant la formation des alliages de *bismuth* et de *plomb*. Person ne savait s'expliquer ce dégagement de chaleur dans sa théorie (*); d'après lui, il n'y aurait pas là le témoignage d'une combinaison chimique, mais le fait proviendrait de ce que l'alliage ayant un point de fusion inférieur à celui de ses constituants et la chaleur latente de fusion devant alors être plus faible, une partie de la chaleur doit se réaliser. Il n'est pas nécessaire de montrer que l'explication de Person est en contradiction avec les faits.

Examinons maintenant les phénomènes qui se passent quand un alliage tel que PbSn^5 est exposé au refroidissement à partir d'une température très élevée T.

De T au point de solidification, si le rapport $\frac{Q}{T}$ reste constant, l'alliage n'éprouve aucune modification moléculaire. Au point de solidification, la polymérisation se reproduit et l'alliage passe à l'état solide, il se forme des groupes $(\text{PbSn}^5)_n$, en même temps une partie de la chaleur latente se réalise; mais, la solidification achevée, nous voyons que le travail moléculaire n'est pas terminé, il se continue accompagné encore d'un notable dégagement de chaleur. Ainsi, pour PbSn^5 , de 100° à 170° , il y a 154,68 calories de plus que si les métaux, au poids total de 100 grammes, n'étaient pas alliés. Ces calories donnent la valeur du terme.

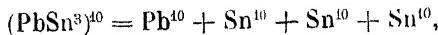
$$P\lambda(t - \theta).$$

Quelle peut être la nature de ce dernier travail? Si l'on tient compte qu'à des températures assez basses, non seulement la chaleur de l'alliage est égale à celle de ses constituants, mais que les autres propriétés physiques, telles que le poids spécifique, la dilatabilité, la conductibilité pour la chaleur et pour l'électricité (**), sont identiques à celles que l'on trouverait pour un mélange mécanique des constituants, on est conduit à conclure qu'à ces basses températures l'alliage chimique PbSn^5 , même polymérisé, n'existe plus: il s'est résolu en ses constituants. Pour continuer l'exemple numérique

(*) *Annales de chimie et de physique*, t. XXIV, 1848.

(**) MATTHIESEN, *loc. cit.*

utilisé plus haut, je dirai que des groupes tels que $(\text{PbSn}^5)^{10}$ se sont transformés comme il suit :



pour reformer les métaux à l'état solide tels que nous les connaissons.

Person avait déjà émis l'opinion qu'à des températures assez basses les alliages se décomposaient. Cette manière de voir n'a pas été généralement accueillie, parce que l'on s'expliquait difficilement une décomposition accompagnée d'un dégagement de chaleur; on s'attendait au contraire. Je crois qu'en complétant l'idée de Person, ainsi que je l'ai fait, les difficultés disparaîtront, la décomposition de l'alliage faisant place à une reconstitution plus solide des constituants.

Ce travail de décomposition spontanée accompli dans des corps solides pendant le refroidissement est certainement intéressant. Comme on observe aussi l'inverse quand la température s'élève, on peut trouver, dans ces faits, une preuve de plus de la continuité de propriétés des corps solides et des corps liquides. Les échanges d'atomes ne se produisent pas seulement à l'état liquide entre des corps différents, mais il se fait un transport de matière, de molécule à molécule, même à l'état solide. On serait porté à penser qu'entre deux molécules de deux corps solides il y a un va-et-vient perpétuel d'atomes. Si les deux molécules sont de même nature, l'équilibre chimique ne paraîtra pas troublé; mais si leur nature est différente, ce mouvement sera révélé par la formation de substances nouvelles, et dès lors on pourra en poursuivre les effets. Il me paraît même que la raison de la cohésion dans les corps solides doit être cherchée dans ce mouvement, en ce sens que deux molécules dont les atomes ne participeraient à aucun transport réciproque seraient plus faciles à écarter l'une de l'autre que deux molécules dont les atomes joueraient entre eux.

Dans ce cas, en effet, la division ne passerait pas entre deux molécules vraiment distinctes, mais plutôt entre les atomes d'une molécule. Ce ne seraient pas seulement des attractions de molécules à molécules qu'il faudrait vaincre, mais des attractions d'atomes à atomes. La cohésion ne serait qu'un cas particulier de la force qui unit les atomes : de l'*affinité chimique* en un mot.

Si ces considérations sont exactes, il faut que les corps solides

soient doués de la propriété d'entrer en réaction chimique sitôt qu'ils seront au contact réel.

On se rappelle sans doute que j'ai vérifié le fait depuis plusieurs années déjà (*) et qu'en particulier j'ai produit divers alliages fusibles, et même du bronze et du laiton, en comprimant à froid leurs constituants en poudre fine, c'est-à-dire en les mettant au contact aussi parfaitement que possible.

Il nous reste encore deux points à examiner relativement aux alliages de plomb et d'étain.

Nous avons vu la raison probable pour laquelle le point de fusion d'un alliage est plus bas que celui de ses constituants; elle se trouverait dans ce que les molécules de l'alliage sont plus simples que les molécules de chacun des constituants. Nous devons nous demander maintenant pourquoi tous les alliages de deux métaux déterminés, de plomb et d'étain, par exemple, ont sensiblement le même point de fusion. Rudberg avait déjà interprété le fait en supposant qu'il n'existaient entre deux métaux donnés qu'une seule combinaison chimique; pour le plomb et l'étain, elle répondrait à la formule $PbSn^5$. Cette combinaison fondrait à une température déterminée.

Ensuite, en alliant le plomb et l'étain dans d'autres proportions que celles de la formule $PbSn^5$, l'excès de l'un des métaux resterait simplement dissous dans l'alliage chimique, aussi longtemps que ce dernier serait fondu.

Si cette manière de voir est exacte, il faut que la chaleur latente de fusion des alliages soit sensiblement égale à la chaleur latente de la partie de $PbSn^5$ qu'ils renferment augmentée, de la chaleur latente de l'excès du métal libre.

Le fait peut être immédiatement vérifié pour les alliages $PbSn^4$, $PbSn^5$ et $PbSn^6$, chez lesquels le rapport $\frac{Q}{T}$ reste constant jusqu'au point de solidification. On trouve :

Alliages.	Chaleur latente calculée.	Chaleur latente trouvée.
$PbSn^5$	»	15,475
$PbSn^4$	15,303	17,000
$PbSn^5$	15,227	18,685
$PbSn^6$	15,084	15,800

(*) *Bulletin de l'Academie royale de Belgique*, t. XLIX, n° 5, 1880; et *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XV, p 595.

L'accord n'existe donc pas. La chaleur latente trouvée est sensiblement trop grande. L'étain en excès ne se trouve donc pas à l'état de dissolution *simple* dans PbSn⁵, mais, conformément à ce que nous avons vu plus haut, à un état de dissolution plus parfait, c'est-à-dire à un degré de dépolymérisation plus avancé que celui qui définit l'étain liquide proprement dit.

L'interprétation de Rudberg, si on veut la conserver, doit donc être corrigée en disant que l'alliage chimique contiendrait l'excès de métal étranger à un état *surliquide* (*).

Les alliages pour lesquels $\frac{Q}{T}$ ne reste pas constant jusqu'au point de fusion ne permettent pas une vérification immédiate, puisqu'une énorme partie de la chaleur latente se réalise déjà à des températures supérieures au point de fusion. Cependant on peut, sans erreur grave, ramener ce cas au précédent en prolongeant la partie du diagramme de ces alliages où $\frac{Q}{T}$ est constant jusqu'à la ligne de solidification et en mesurant sur cette ligne la partie comprise entre le point ainsi déterminé et l'origine elle-même de cette ligne. Le nombre obtenu exprimera à peu près la chaleur latente qui se serait réalisée si le changement d'état de l'alliage s'était accompli entièrement au point de fusion. Voici les résultats de la comparaison :

Alliages.	Chaleur latente calculée.	Chaleur latente trouvée.
PbSn	41,16	41,60
Pb ² Sn	8,88	9,54
Pb ³ Sn	7,89	9,44
Pb ⁴ Sn	7,32	8,23
Pb ⁵ Sn	6,96	7,96
Pb ⁶ Sn	6,71	7,02

Ici encore les valeurs *trouvées* sont plus grandes que les valeurs calculées. On conclura, comme tantôt, que le plomb en excès se trouve dans l'alliage PbSn⁵ à l'état *surliquide*.

Nous devons compléter encore ces observations. Considérons l'un des alliages riches en plomb, Pb⁴Sn, par exemple.

Si cet alliage fondu pouvait être simplement assimilé à une disso-

(*) Le mot *surfondu* conviendrait mieux, mais il est employé pour exprimer un autre fait, celui de l'état d'un corps resté liquide en dessous de son point de fusion.

lution de plomb dans PbSn^5 ($11\text{Pb} + \text{PbSn}^5 = \text{Pb}^{12}\text{Sn}^5 = 5\text{Pb}^4\text{Sn}$), la chaleur de solidification de la partie PbSn^5 qu'il renferme devrait se réaliser *sensiblement* au point de fusion. Eh bien, cette chaleur serait, comme le calcul l'établit, pour 100 grammes d'alliage, 305,79; or on ne trouve expérimentalement que 80,00; l'énorme différence

$$305,79 - 80,00 = 225,79, \text{ soit } 74 \%,$$

s'est réalisée déjà au-dessus du point de fusion de l'alliage. Il en résulte que pendant le refroidissement de l'alliage fondu, non seulement il se produit une polymérisation de l'excès de plomb supposé libre bien avant le point de fusion, mais 74 % de l'alliage chimique sont entraînés aussi dans ce mouvement de polymérisation.

On arrive à des résultats semblables pour les autres alliages :

Alliages.	Chaleur de la partie PbSn^5 contenue dans 100 grammes d'alliage.	Chaleur trouvée.	Differences.
PbSn	890,43	692,00	198,43
Pb ² Sn	543,95	304,00	543,95
Pb ³ Sn	391,52	164,00	227,52
Pb ⁴ Sn	305,79	80,00	225,79
Pb ⁵ Sn	250,85	57,00	193,85
Pb ⁶ Sn	212,78	56,00	156,78

On doit donc reconnaître que le phénomène du refroidissement d'un alliage fondu n'est pas aussi simple que Rudberg et d'autres physiciens après lui l'avaient cru. Avant la solidification proprement dite, le métal en excès se reforme; mais il entraîne avec lui une énorme quantité du dissolvant, de manière que si, à la vérité, l'alliage de deux métaux détermine un abaissement du point de fusion de chacun d'eux, un excès de l'un des métaux agit pour avancer la solidification de l'alliage proprement dit.

En résumé, à de basses températures, les alliages de plomb et d'étain se comportent comme de simples mélanges de leurs constituants, chacun conserve ses propriétés spécifiques. A partir d'une certaine température, il se produit, dans la masse toujours solide, un travail moléculaire qui a pour effet de simplifier les molécules des constituants, tout en produisant des molécules nouvelles comprenant

des atomes de chaque métal. Ce travail est d'abord lent, puis il va grandissant en vitesse et il atteint un maximum. Alors il y a station de la température : toute la chaleur fournie au métal est consommée par ce travail, l'alliage fond. Bientôt cependant, le travail moléculaire redevient plus lent, la température peut s'élever de nouveau et la simplification des molécules s'achève. Enfin, à une température suffisamment élevée et variant avec la composition de l'alliage, tout travail de division cesse. L'alliage se comporte alors de nouveau comme un mélange de métaux libres, mais chacun d'eux est à un état moléculaire plus simple que celui qu'il prend quand il est fondu isolément.

Cette simplification des molécules est la raison pour laquelle un alliage a un point de fusion situé en dessous de la moyenne des points de fusion de ses constituants.

Pendant le refroidissement des alliages fondus, les mêmes phénomènes se produisent en sens inverse. A partir d'une température donnée, mais variant d'un alliage à l'autre, le travail de reconstitution des métaux alliés commence au sein même de la partie encore fondue. Cette première phase dure d'autant plus longtemps que l'un des métaux est en plus grand excès sur l'autre relativement à l'alliage PbSn⁵; elle rappelle, comme Wiedemann l'a déjà montré, les phénomènes observés pendant la solidification, par refroidissement, d'une solution d'un corps. Ensuite, ce qui demeure de l'alliage chimique se solidifie à son tour et le travail de reconstitution des métaux s'achève, à l'état solide, avec une grande lenteur.

Les pages précédentes étaient déjà sous presse lorsque a paru un travail de C. L. Weber (*) sur la conductibilité électrique de quelques alliages fusibles; il montre aussi que la *fusion* des alliages ne s'achève pas au point de fusion proprement dit, mais qu'elle commence avant ce point et se termine après lui. Je suis heureux de constater que les voies si différentes suivies par Weber et par moi ont conduit cependant au même résultat.

(*) *Wiedemann's Annalen*, t. XXVII, p. 445, 1886

III

TRAVAUX DE DYNAMIQUE CHIMIQUE

Beitrag zur Kenntniss der Massenwirkung.

(*Berichte der Deutschen Chémischen Gesellschaft*, Januari-Juni 1885, pp. 344-346.)

Herr A. Polilitzin hat in diesen *Berichten* (XVII, S. 1508) eine höchst interessante Abhandlung über die Verdrängung des Chlors durch das Brom veröffentlicht. Auch werden in dieser Arbeit, welche als Ergänzung einer schon vor drei Jahren erschienenen zu betrachten ist, die von einer Wärmeabsorption begleiteten Reaktionen einer kritischen Prüfung unterworfen.

Ich hatte mich im Jahre 1879 mit demselben Gegenstand beschäftigt. Leider boten mir die Localverhältnisse des chemischen Laboratoriums der hiesigen Universität beim Arbeiten solche Schwierigkeiten, dass ich die begonnene Arbeit provisorisch hatte aufgeben müssen.

Dennoch glaube ich, dass die damals von mir herhaltenen Resultate durch das Erscheinen der Abhandlung des Herrn Polilitzin an Actualität gewonnen haben und dass die Veröffentlichung derselben meinen geehrten Fachgenossen, insbesondere Herrn Polilitzin von Nutzen sein könnte.

Es sind im folgenden nur die beobachteten Thatsachen ohne etwaige theoretische Betrachtungen zusammengestellt.

1. Leitet man reinen Stickstoff über bei 400-500° erhitztes Chlorblei, so entweicht Chlor in einem allerdings schwachen, aber doch regelmässigen Strom.

2. Kohlensäure übt eine ähnliche Wirkung aus.

3. Ebenso Sauerstoff, nur derart, dass Bleioxyd gebildet wird.

4. Chlorblei wird schon bei 110° durch Wasserdampf langsam

zersetzt, indem sich Salzsäure bildet; bei 450° geht die Reaktion schneller voran und beim Schmelzpunkt der Chlorbleis entweicht die Salzsäure in grosser Menge.

5. $\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$ dem Wasserdampf ausges. gibt HCl ab bei 140-200°

6. $2\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$ » » » 512-555°.

7. $5\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$ » » » 420-450°.

8. $4\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$ » » » 500-550°.

9. $3\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$ dem Wasserdampf ausges. gibt HCl ab bei der höchsten Hitze des Ofens.

10. Leitet man Wasserstoffgas über Kaliumchlorid oder Natriumchlorid, welche sich in einem Platinschiffchen befinden und erwärmt zur Rothgluth, so entweicht Salzsäure und man erhält Kalium, resp. Natrium, welche sich mit dem Platin verbinden.

Es gelang mir von dieser Platinkalium- oder Platinatriumlegirung eine genügende Quantität zu erhalten, um eine Zersetzung des Wassers hervorbringen zu können. Die Entweichung des Wasserstoffgases war eine regelmässige wie sie mit Quecksilberamalgam stattfindet.

11. Unter denselben Bedingungen findet mit Sauerstoff keine Reaktion statt. (Vergl. 1 bis 5.)

12. Je weniger sich Kaliumhydrat schon gebildet hat, je energischer wird das Chlorkalium durch Wasserdampf zersetzt.

13. Es muss in einem solchen Gemisch mindestens 7KCl für 1KOH vorhanden sein, damit eine Zersetzung in Salzsäure durch Wasserdampf unter 400° stattfinden kann. Selbst bei Rothgluth bildet sich keine Salzsäure, wenn man nur 5KCl für 1KOH hat.

14. Für 7KCl + KOH beginnt die Reaktion bei 400°.

15. Für 8KCl + KOH » » 340°-550°.

16. Für 9KCl + KOH » » 290°-500°.

17. Für 11KCl + KOH » » 200°.

18. Wasserdampf verhält sich gegen ein Gemisch von 40NaCl und 4NaOH wie folgt :

bei 140° ... nichts,

bei 255° ... es entweicht Salzsäure nur während kurzer Zeit,

bei 350° ... eine langsame Entwicklung von Salzsäure, welche bald aufhört,

bei 440° ... eine langsame Entwicklung von Salzsäure, welche bald aufhört,

bei 500° ... regelmässige Salzsäureentwickelung.

19. 2^{gr} 484 NaCl dem Wasserdampf ausgesetzt, gaben nach 1 1/2 Stunde 0,0148 NaOH und 0,01555 HCl. Es folgt hieraus :

$$\frac{2,4840 \text{ NaCl}}{0,0148 \text{ NaOH}} = 168 \text{ oder } 6 \text{ p. Ct. NaOH.}$$

20. 0^{gr} 878 NaCl gaben nach zwölfstündiger Reaktion und wiederholtem Pulverisiren 0,0144 NaOH.

$$\frac{0,878}{0,0144} = 79,1 \text{ oder } 12,6 \text{ p. Ct.}$$

21. Ein Gemisch von NaOH und NaCl schmilzt leicht und gibt keine Salzsäure im Wasserdampfstrom.

22. 2NaCl + NaOH schmilzt leicht und gibt noch keine Salzsäure.

23. 4NaCl + NaOH schmilzt, aber das Natriumchlorid löst sich nicht vollständig in der geschmolzenen Masse auf. Es wird noch keine Salzsäure gebildet.

24. 6NaCl + NaOH ... verhält sich ebenso,

25. 8NaCl + NaOH ... sehr schwache Salzsäureentwickelung,

26. 10NaCl + NaOH ... sehr deutliche Salzsäureentwickelung.

Die Grenze scheint also zwischen 7 und 8NaCl auf 1NaOH zu liegen.

Nahere Details über die Bedingungen, unter welchen die oben erwähnten Reaktionen stattgefunden haben, ebenso über andere Reaktionen, deren Resultat schon vorliegt, welche aber noch näher geprüft werden müssen, werden so bald wie möglich in einer ausführlichen Abhandlung veröffentlicht werden.

De l'influence de la température sur la vitesse de réaction des acides minéraux avec le carbonate de calcium.

(*Bulletin de l'Academie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XIII, n° 3, pp. 173-198, 1887.)

L'importance de la connaissance de la vitesse des réactions chimiques pour la dynamique chimique n'a plus besoin de démonstration; les travaux de Menschutkin, Berthelot, Landolt, Ostwald, van 't Hoff et d'autres savants en ont suffisamment établi la valeur.

Récemment, les travaux de Hirn sur les relations de la température et du frottement des gaz ont attiré l'attention et soulevé des questions d'une portée considérable pour la théorie de la matière (*). A première vue, à la vérité, le trait d'union des recherches de Hirn et des travaux d'ordre purement chimique n'est pas évident; mais en réalité la distinction que l'on fait généralement entre la physique et la chimie est une distinction de circonstance qui s'efface d'autant plus complètement que l'on touche davantage la question de savoir comment nous devons concevoir la matière, même dans l'état actuel de nos connaissances.

La théorie cinétique des gaz conduit à des conséquences d'ordre chimique, accessibles à l'expérience et en état, dès lors, de concourir avec les phénomènes de physique pure pour éclaircir le problème de la constitution des corps et pour déterminer, en un mot, s'il est possible de ramener tout ce que nous constatons en eux, et autour

(*) Voir à ce sujet le *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 1882 et années suivantes.

d'eux, à des manifestations du mouvement sous des formes plus ou moins variées.

J'ai entrepris depuis longtemps déjà, avec mon ami C. Wissinger, un travail en vue de connaitre dans cet ordre d'idées comment varie l'activité de la réaction de certains gaz simples avec la température, c'est-à-dire de s'assurer si celle-ci se laisse déduire de la théorie cinétique. Les résultats, encore incertains aujourd'hui par suite des difficultés considérables que nous avons rencontrées dans l'exécution de nos travaux, se dessinent cependant assez pour qu'il me soit permis d'annoncer au moins nos recherches en vue d'en fixer la date; mais je me permettrai de faire connaitre dès maintenant des résultats connexes à ceux auxquels je fais allusion; ils se rapportent à la vitesse de réaction des acides en solution sur les corps solides.

Ce problème est plus compliqué, au fond, que celui de la réaction des gaz, mais sa solution pratique est plus simple.

En raisonnant *a priori*, on trouve que la vitesse V d'une réaction chimique, c'est-à-dire la quantité en poids du corps nouveau formé par la réaction mutuelle d'un agent dissous dans un liquide neutre sur un agent solide, doit dépendre :

- 1^o De la surface active S de l'agent solide;
- 2^o Du degré de concentration de l'agent liquide C, c'est-à-dire du nombre des molécules contenues dans une unité du dissolvant;
- 3^o De la température T, c'est-à-dire, en se plaçant au point de vue de la théorie cinétique, du nombre de chocs produits dans l'unité de temps entre les agents chimiques;
- 4^o De l'énergie chimique relative E de ces agents, c'est-à-dire probablement de l'intensité des chocs dont la théorie cinétique admet l'existence. Il paraît, en effet, rationnel d'admettre que le travail chimique (dont l'expression est en somme la vitesse V) doit être plus prononcé avec des agents s'attirant énergiquement;
- 5^o De la constitution physico-chimique P du corps solide;
- 6^o Dans le cas où l'agent solide conduit l'électricité (cas des métaux), de l'énergie électrique D, quelle que soit sa nature ou sa source, développée pendant l'acte chimique.

En résumé, on peut écrire :

$V = Kf(S, C, T, E, P, D)$, où K est un coefficient de proportionnalité.

Cette relation, compliquée, peut être simplifiée en pratique. En effet, on est en état de choisir S , c'est-à-dire, en un mot, de maintenir la surface constante pendant la durée de la réaction, ainsi que nous le verrons plus loin ; il en est de même de C et de T , ou du moins on peut connaître aisément leur variation ;

P peut être aussi considéré comme constant si l'on opère avec un même corps solide et si l'on fait varier la nature des autres ;

D peut être posé égal à zéro pour des corps ne conduisant pas sensiblement l'électricité (marbre, etc.), si bien que le facteur E échappe seul à un arrangement voulu d'avance.

Cela étant, on peut écrire, pour les corps ne conduisant pas l'électricité :

$$V = KSCTPf(E);$$

et pour les corps conduisant l'électricité :

$$V = KCSTPf(E, D).$$

Nous nous occuperons, dans le présent travail, du premier cas seulement ; nous arriverons à bref délai, dans une deuxième note, à l'autre cas, car les recherches expérimentales à ce sujet sont déjà terminées.

Pour examiner le premier cas, nous avons fait réagir, dans les conditions qu'on verra, le marbre de Carrare avec divers acides.

Cela étant, si l'on pose

$$V_1 = KSCTPf(E_1) \tag{1}$$

$$V_2 = KSCTPf(E_2) \tag{2}$$

pour chacun des acides employés, on s'assurera immédiatement que, si les considérations précédentes sont exactes :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{f(E_1)}{f(E_2)},$$

c'est-à-dire que les vitesses de réaction peuvent servir à donner la mesure des énergies chimiques relatives des acides.

Or, l'expérience a montré que V est le même pour tous les acides minéraux employés dans ce travail, c'est-à-dire pour les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique et perchlorique ; mais pour les acides organiques, par exemple pour l'acide acétique, V est beaucoup plus faible. Le problème se simplifie donc singulièrement si l'on s'en tient aux acides minéraux mentionnés, c'est-à-dire, bien entendu, aux acides ne donnant pas avec le marbre un sel de calcium insoluble qui engagerait la réaction ; en un mot, on peut retrancher E de l'expression générale de V , comme on a retranché D .

Alors l'expression générale de V devient

$$V = f(S, C, T, P),$$

et en maintenant trois des quatre variables constantes dans des expériences successives, on arrivera à déterminer une à une les valeurs

$$V_1 = KTPC/f(S) \quad (3)$$

$$V_2 = KTPS/f(C) \quad (4)$$

$$V_3 = KPSC/f(T) \quad (5)$$

$$V_4 = KTSC/f(P) \quad (6)$$

Remarquons encore que la relation (5) est évidente : la vitesse V doit être proportionnelle à la surface utile S du corps solide, du marbre dans le cas présent (*).

Les relations précédentes se ramènent donc à trois, puisque S doit être considéré comme rentrant dans le coefficient de proportionnalité K .

Avant de passer à l'exposé de mes recherches, il est utile de tenir compte de celles qui ont déjà été exécutées jusqu'à ce jour, d'autant plus que la méthode suivie dans le travail actuel me paraît éliminer, d'une manière assez commode, les difficultés que l'on avait rencontrées. Il sera aisément de cette façon, de reconnaître dans quelle direc-

(*) Nonobstant cette évidence, je me suis assuré, par l'expérience, qu'il en est réellement ainsi ; mais je pense superflu d'entrer dans des détails à ce sujet.

tion devront tendre les efforts des chimistes qui auraient pour objet de compléter et de contrôler ce travail en l'étendant à d'autres substances que le marbre et les acides mentionnés plus haut.

L'étude de l'action de certains acides sur le marbre a été entreprise par Boguski, d'abord en vue de connaître comment varie la vitesse de la réaction avec la concentration de l'acide chlorhydrique, puis elle a été étendue par lui-même et par N. Kajander aux acides bromhydrique et azotique (*).

Dans ces recherches, il y a à tenir compte de ce que la concentration d'un acide est une grandeur qui varie à mesure que l'acte chimique s'accomplit, mais qui peut être considérée comme constante à chaque instant, c'est-à-dire chaque fois pendant un temps infiniment petit.

En représentant par y la concentration de l'acide, c'est-à-dire le nombre qui est donné par l'expression

$$D \cdot \frac{1}{M} \frac{P}{100} = y,$$

où D est le poids spécifique de la solution, P la quantité en % de ce corps dissous et M le poids moléculaire de ce corps, Boguski fait successivement deux suppositions :

1^o Que la quantité du corps nouveau produit par la réaction pendant un temps infiniment petit est proportionnelle à la concentration y à ce moment;

2^o Que cette quantité est proportionnelle au nombre de molécules de l'acide qui se trouvent au contact du corps solide par unité de surface.

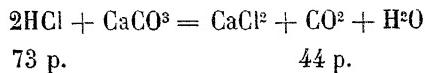
Dans le premier cas, on aurait l'équation différentielle, pour la réaction du marbre avec l'acide chlorhydrique (**):

$$d(CO_2) = Kydt. \quad (a)$$

(*) *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. IX, p. 1442, 1599, 1646, et t. X, p. 34.

(**) Dans le travail de Boguski, le calcul est fait dans l'hypothèse d'une réaction du zinc sur l'acide sulfurique; j'ai changé les expressions pour l'adapter au cas qui nous occupe.

L'équation chimique



exprime que pour fournir 1 partie de CO_2 il faut consommer $\frac{73}{44}$ parties de HCl ; ce que l'on peut écrire :

$$(\text{CO}_2) = -\frac{44}{73} (2\text{HCl}) = -\frac{44}{73} y. \quad (b)$$

(b) différencié donne

$$d(\text{CO}_2) = -\frac{44}{73} dy. \quad (c)$$

(a) et (c) donnent alors

$$\frac{dy}{y} = -\frac{73}{44} K dt$$

ou

$$\int_y^y \frac{dy}{y} = -\frac{73}{44} K \int_0^t dt. \quad (d)$$

Si l'on donne à l' y de l'équation (a) la valeur de y_t déduite de (d) et si l'on change les signes, on aura en intégrant

$$\int_0^{(\text{CO}_2)} d(\text{CO}_2) = Ky_0 \int_0^t e^{-\frac{44}{73} K t} dt,$$

puis

$$(\text{CO}_2) = \frac{44}{73} y_0 \left(1 - e^{-\frac{44}{73} K t} \right) = \frac{44}{73} (y_0 - y_t)$$

ou enfin

$$K = \frac{t}{t} \cdot \frac{44}{73} \cdot \frac{1}{M} \log \frac{y_0}{y_t}$$

(M est le module)

qui donne la valeur de K au moyen de facteurs accessibles à l'expérience (*).

A cet effet, Boguski plongeait, pendant un temps donné, dans de l'acide chlorhydrique de concentration connue, des parallélipipèdes de marbre dont la surface initiale était déterminée par une mesure directe. A la fin de chaque expérience, le bloc de marbre était rapidement extrait de l'acide, puis lavé, séché et pesé. On déduisait la quantité de CO₂ dégagée de la perte de poids, et, par suite, on connaissait la quantité d'acide consommée ; ceci permettait de calculer y₀. On a trouvé pour K, comme moyenne de 55 expériences, 0.0444.

Il résulte donc de là que la quantité de CO₂ dégagée en un instant donné est directement proportionnelle à la concentration de l'acide en cet instant.

Peu de temps après avoir obtenu ce résultat extrêmement simple, Boguski étudia avec Kajander, dans le même ordre d'idées, l'action des acides bromhydrique et azotique comparativement à l'acide chlorhydrique. La valeur de K fut trouvée *la même* pour les trois acides.

Les auteurs expriment ce résultat en disant que « la vitesse de dégagement de CO₂ pendant la réaction des acides mentionnés, de même concentration, est en raison inverse des poids moléculaires respectifs de ces acides ».

Si l'on fait attention que la définition donnée par Boguski à la concentration y des acides est

$$y = D \frac{1}{M} \frac{p}{100},$$

on s'assurera facilement que des solutions de même concentration

(*) La seconde supposition ne s'étant pas vérifiée en fait, il est inutile de rappeler ici comment Boguski l'a mise en équation.

peuvent être remplacées par des solutions dont le titre (pour 100) est en raison inverse des poids moléculaires respectifs.

Cette remarque permet de formuler le résultat obtenu par Boguski et Kajander de la manière plus simple :

« Des solutions renfermant dans le même volume le même nombre des acides chlorhydrique, bromhydrique ou azotique, donnent lieu, avec le marbre, à un dégagement de CO₂ également rapide. »

Ou encore :

« La vitesse de réaction de ces acides par molécule sur le marbre est indépendante de leur nature chimique. »

Je passe maintenant à l'exposé des recherches qui font l'objet de cette note.

Les travaux de Boguski donnent lieu aux remarques ou aux questions suivantes :

1^o La surface utile du marbre allait en diminuant pendant les expériences de Boguski, puisque celles-ci duraient en moyenne au delà de trois minutes (une minute au moins, dix minutes au plus). Cette circonstance peut influencer le résultat.

2^o La nature de la solution ne restait pas la même, puisqu'elle s'enrichissait en sels de calcium. Or Ostwald a découvert (*) que la force dissolvante exercée par des acides sur les combinaisons insolubles est modifiée par la présence de leurs sels et différemment selon la basicité de l'acide; dès lors, on doit se demander si cet effet n'a peut-être pas été sensible pendant les expériences de Boguski.

3^o L'indépendance de la vitesse de réaction des acides de leur nature chimique est-elle susceptible de généralisation?

4^o Les résultats de Boguski conduisent à admettre que le maximum de vitesse a lieu au début de la réaction, puisqu'en ce moment la concentration des acides est à son maximum. N'y a-t-il pas lieu de se demander si la réaction n'est pas plutôt *lancée*, ce qui paraît plus rationnel au point de vue de la mécanique?

5^o Quelle est l'influence de la température sur tous ces phénomènes?

Il m'a paru, en conséquence, qu'il pouvait être utile de reprendre

(*) *Journal für praktische Chemie* [2], t. XXIII, p. 209.

l'étude de ces questions, en variant les conditions des expériences de manière à répondre aux questions nouvelles soulevées. Ce travail sera, au surplus, étendu à l'action des acides sur les métaux, action qui ne s'est pas prêtée au contrôle des formules de Boguski, à cause de sa complication.

Voici l'exposé sommaire de la méthode expérimentale suivie.

J'ai préparé deux solutions de chacun des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique, perchlorique et acétique, à des titres moléculairement égaux et variant entre eux du simple au double, c'est-à-dire suivant le tableau :

$\frac{\text{HCl}}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HBr}}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HI}}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HNO}_3}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HClO}_4}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2}{\text{HCl}}$
5 %	11,09	17,53	8,63	13,76	8,22
10 %	22,19	35,07	17,26	27,53	16,44

Après cela, j'ai dressé un nombre suffisant de parallélépipèdes rectangles de marbre de Carrare rigoureusement égalisés en les usant finalement ensemble, sur toutes leurs faces, au moyen d'un même plan.

Cinq des faces de chaque parallélépipède étaient ensuite enduites de cire, de manière à laisser complètement libre la sixième face : celle-ci mesurait exactement 19×16 millimètres, soit 304 millimètres carrés. En plongeant l'un de ces parallélépipèdes dans une solution d'acide de manière que la face non cirée soit verticale, la dissolution se fait régulièrement, c'est-à-dire par tranches successives parallèles, à la condition toutefois que la durée de l'action ne soit pas trop longue. Alors, en effet, le marbre s'étant retiré sous la cire, des bulles de CO_2 se trouvent retenues et troubent naturellement la réaction.

Des essais préliminaires m'ont prouvé que la dissolution marchait régulièrement avec les dimensions adoptées de 19×16 jusqu'à ce qu'environ 400 à 500 centimètres cubes de CO_2 fussent dégagés.

Cela étant, il est clair que si l'on plonge ces parallélépipèdes ainsi

préparés dans des volumes des acides mesurés de manière que chacun d'eux contienne la quantité d'acide suffisant au dégagement de 500 centimètres cubes de CO₂, à la température de 0°, soit 522 centimètres cubes à 15° sous la pression normale, tout restera comparable, pour chacun des cas, à des instants correspondants de la réaction.

En effet :

1° La surface de marbre se maintiendra constante en étendue puisqu'elle reculera parallèlement à elle-même ;

2° Par suite du choix du titre des acides, il y aura, pour chaque unité de volume de CO₂ mis en liberté, un abaissement moléculairement égal du titre de l'acide ;

3° Pour chacune des solutions, l'enrichissement en sel de calcium suivra, d'une manière complémentaire, l'abaissement du titre ;

4° Enfin, pour chacune des solutions la réaction s'arrêtera, évidemment, après dissolution du même poids de marbre.

Pour enregistrer les résultats de ces actions, j'ai opéré de la manière suivante :

Le volume mesuré d'acide était versé dans un vase en verre fermé par un bouchon à deux trous. L'un de ceux-ci donnait passage à un tube en verre courbé, de manière à amener le gaz CO₂ sous une cloche divisée en centimètres cubes et placée dans une cuve pneumatique (*); l'autre donnait passage à une tige en verre, graissée pour adoucir le frottement, à laquelle était fixé le parallélépipède de marbre à l'aide de cire. En enfonçant cette tige, on plongeait le marbre dans l'acide au moment voulu.

Le dégagement de CO₂ était mesuré, à l'aide d'un chronographe, de 23 centimètres cubes en 25 centimètres cubes, c'est-à-dire que pour chaque expérience on avait :

$$\frac{500}{25} = 20 \text{ lectures.}$$

(*) La cuve pneumatique avait d'abord été remplie à l'aide de mercure pour éviter la dissolution de CO₂, mais la lecture de la vitesse de remplissage de la cloche était impossible avec ce liquide; je l'ai remplacé par de l'eau saturée d'acide carbonique par un passage de ce gaz pendant plusieurs heures.

On divisait ensuite, pour chaque lecture, ce nombre 25 par le nombre des secondes pendant lesquelles le volume de gaz s'était dégagé ; le quotient obtenu exprime ce que j'appellerai la vitesse de la réaction, c'est-à-dire le nombre de centimètres cubes de CO² débités, en moyenne, aux époques divisant l'acte chimique total en 20 parties.

Enfin, pour connaître l'influence de la température, j'ai opéré aux températures de 15°, 35° et 55°, choisies, comme on le voit, de manière à présenter entre elles des différences égales (20°). La constance de la température était maintenue à l'aide d'un bain à eau dont la capacité était environ 100 fois le volume du vase contenant l'acide et le marbre.

Il est à remarquer encore que la vitesse de la réaction n'est pas toujours rigoureusement la même d'un parallélépipède de marbre à un autre, les autres conditions restant les mêmes d'ailleurs. Il est des portions de marbre plus dures ou plus réfractaires aux acides que d'autres. Il semble, en conséquence, qu'une mesure exacte des vitesses de réaction est illusoire : cependant, quand on a fait un grand nombre de mesures, on peut observer que les vitesses de réaction sont comprises entre une limite supérieure et une limite inférieure, et l'on est fondé à considérer comme comparables entre eux les blocs de marbre qui fournissent la plus grande vitesse et qui, dans des essais successifs, conduisent toujours à des résultats comparables. Aussi ai-je rejeté, comme erronés, pour chaque acide les résultats conduisant à des vitesses ne coïncidant pas entre elles et avec la vitesse maximum.

J'ai expérimenté, avec chaque acide et pour chaque température, de manière à obtenir cinq essais concordants, soit donc en tout

$$5 \times 3 \times 5 = 75 \text{ opérations,}$$

sans compter les essais d'orientation.

Voici les valeurs moyennes des séries de cinq essais faits avec les acides inorganiques seulement ; les autres ne valent pas la peine d'être reproduits, nous verrons pourquoi plus loin.

Durées de la réaction à 5° exprimées en secondes.

Volumes de CO ₂ dégagés.	DURÉES				
	HCl	HBr	HI	HNO ₃	HClO ₄
0	—	—	—	—	—
25	411	421	406	444	402
50	208	220	200	216	201
75	312	322	300	324	300
100	421	430	406	436	404
125	537	544	516	554	514
150	660	639	632	680	632
175	789	789	760	812	759
200	926	929	892	954	889
225	1072	1077	1034	1096	1029
250	1228	1234	1182	1243	1186
275	1394	1394	1342	—	1344
300	1572	1569	1512	—	1516
325	1770	1762	1684	—	—
350	1997	1988	1890	—	—
375	2262	2255	2181	—	—
400	2583	2570	2420	—	—

En prenant les différences premières des nombres d'une même colonne, on aura les durées successives de la production de CO₂ de

25 centimètres cubes en 25 centimètres cubes ; le tableau suivant en donne le résultat :

Volumes de CO ₂ dégagés.	TEMPS T NÉCESSAIRE AU DÉGAGEMENT DE 25 ^{cc} DE CO ₂				
	HCl	HBr	HI	HNO ₃	HClO ₄
0	—	—	—	—	—
25	444	424	406	444	402
50	97	99	94	102	99
75	104	102	100	108	99
100	109	108	106	112	104
125	116	114	110	118	110
150	123	115	116	126	118
175	129	130	128	132	127
200	137	140	132	142	130
225	146	148	142	142	140
250	156	157	148	146	157
275	166	160	160	—	158
300	178	175	170	—	172
325	198	193	172	—	—
350	227	226	206	—	—
375	265	267	240	—	—
400	324	315	290	—	—

De même les tableaux suivants donnent les résultats des expériences faites aux températures de 55° et 55° :

Température de 55°.

Volumes de CO ₂ .	DURÉE DE LA RÉACTION					TEMPS T DE DÉGAGEMENT DE 25cc DE CO ₂				
	HCl	HBr	HI	HNO ₃	HClO ₄	HCl	HBr	HI	HNO ₃	HClO ₄
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	45	50	60	54	76	45	50	60	54	76
50	89	98	100	102	100	44	48	40	48	24
75	135	155	158	156	145	46	57	58	54	45
100	187	205	212	208	195	52	50	54	52	50
125	242	267	276	260	246	55	62	64	52	51
150	299	347	335	322	304	57	50	59	62	58
175	360	388	398	382	361	61	65	63	60	57
200	427	453	—	448	425	67	71	—	66	64
225	492	540	—	514	488	65	87	—	66	63
250	562	631	—	594	562	70	91	—	70	74
275	637	733	—	668	636	75	102	—	74	74
300	720	838	—	758	718	83	105	—	90	82
325	—	—	—	858	—	—	—	—	100	—
350	—	—	—	968	—	—	—	—	110	—
375	—	—	—	1,116	—	—	—	—	148	—
400	—	—	—	1,408	—	—	—	—	292	—

Température de 55°.

Volumes de CO ₂ .	DURÉE DE LA RÉACTION					TEMPS T DE DÉGAGEMENT DE 25cc DE CO ₂				
	HCl	HBr	Hl	HNO ₃	HClO ₄	HCl	HBr	Hl	HNO ₃	HClO ₄
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	25	26	30	29	30	25	26	30	29	30
50	45	45	48	48	50	20	19	48	49	20
75	71	69	73	72	74	26	24	25	24	24
100	97	95	100	100	102	26	26	27	28	28
125	127	125	129	130	131	30	30	29	30	29
150	160	156	160	158	161	33	31	31	28	30
175	195	192	198	192	200	35	36	38	34	39
200	226	229	230	224	231	31	37	32	32	31
225	268	265	268	260	268	42	36	38	36	37
250	306	306	310	304	310	38	41	42	44	42
275	353	353	358	350	352	49	47	48	46	42
300	404	405	—	398	396	49	52	—	48	44
325	458	—	—	446	450	54	—	—	48	54
350	516	—	—	510	505	58	—	—	64	58
375	584	—	—	564	—	68	—	—	54	—
400	669	—	—	642	—	85	—	—	78	—
425	741	—	—	740	—	72	—	—	98	—
450	867	—	—	866	—	126	—	—	116	—

Chaque essai a été reproduit graphiquement de la manière suivante pour connaître l'allure du phénomène chimique.

Les vitesses, c'est-à-dire les nombres que l'on obtient pour chaque acide en divisant 25 (volume de CO₂) par le temps néces-

saire au dégagement, ont été prises comme ordonnées, puis on a pris comme abscisses, non pas les temps nécessaires au débit des 25 centimètres cubes successifs de CO₂, mais les volumes de CO₂ exprimés en centimètres cubes par des longueurs égales. L'avantage de cette disposition est très grand ; en effet, chaque portion d'acide employée donnant, d'après le choix fait plus haut, le même volume 522 centimètres cubes de CO₂ à la température de 15° et sous la pression normale, l'axe des abscisses prenait la même longueur pour tous les cas, c'est-à-dire que l'on connaissait, par la donnée même du problème, non seulement le pied de l'ordonnée correspondant à la vitesse initiale, mais encore le pied de l'ordonnée exprimant la fin de la réaction.

De cette façon, le point le plus difficile à déterminer avec exactitude par l'expérience, puisque la réaction va de plus en plus lentement à la fin, est fixé avec une certitude absolue.

Il est visible, en outre, que, dans ce système, tous les points appartenant à des courbes diverses, c'est-à-dire correspondant à des acides ou à des températures différentes, mais se trouvant sur une même ordonnée, seront toujours des points correspondant à des conditions d'expériences comparables directement entre elles.

Voici les résultats généraux obtenus :

1^o Pour tous les acides minéraux employés, la vitesse de réaction est la même si la température demeure constante. L'observation déjà faite par Boguski et Kajander est donc confirmée et généralisée en ce qui concerne les acides iodhydrique et perchlorique.

Mais pour les acides organiques, en particulier pour l'acide acétique, cette vitesse est considérablement plus faible : ainsi, tandis qu'elle est, en moyenne, 0.440 à l'origine pour les acides minéraux, elle tombe à 0.0212 pour l'acide acétique ou bien au delà de vingt fois plus faible.

Cependant, je me hâte d'ajouter qu'on ne doit attribuer à ce rapport qu'une valeur indicative, parce qu'il n'est pas possible de faire des mesures exactes avec les acides organiques, attendu qu'ils émettent le marbre et ne le dissolvent pas régulièrement. Boguski avait déjà constaté ce fait. Aussi ne reproduirai-je pas plus loin les nombres relatifs à l'acide acétique, etc.

Il est à remarquer que les acides inorganiques employés passent

tous pour monobasiques. Il serait intéressant de savoir si c'est à ce caractère commun qu'ils doivent de se comporter d'une manière égale vis-à-vis du marbre. Malheureusement les acides polybasiques inorganiques ne fournissent pas des sels solubles avec le calcium et ne peuvent dès lors pas être employés. Seuls les acides thioniques permettraient peut-être de répondre à la question, mais il faut ajouter que leur basicité n'est pas hors de contestation. J'ai essayé l'acide dithionique, mais les résultats ont été incertains parce que ce corps réagit trop facilement avec l'eau pour donner de l'acide sulfureux.

Quoiqu'il en soit du doute qui règne encore à cet égard, la manière de se comporter des acides monobasiques paraît indépendante de leur nature chimique ; la vitesse de la réaction semble plutôt uniquement en relation avec des facteurs géométriques ou mécaniques, c'est-à-dire de conditions faciles à concevoir, mais sur lesquelles il serait toutefois prématûr de spéculer aujourd'hui.

L'égalité d'action des cinq acides minéraux permet de dresser le tableau de la page suivante, qui exprimera la vitesse moyenne générale de la réaction, de 25 en 25 centimètres cubes, aux trois températures choisies.

2^e Les nombres figurant dans les colonnes des vitesses de ce tableau montrent que, pour une même température, la vitesse de la réaction n'est pas un maximum au début de la réaction, bien qu'alors la concentration de l'acide soit le plus forte : elle grandit depuis zéro jusqu'à ce qu'il y ait environ 50 centimètres cubes de CO₂ produits. En un mot, l'acte chimique a besoin d'être lancé.

On pourrait supposer que la nature de la surface du marbre au début de la réaction est cause de ce retard de la vitesse, parce que peut-être elle ne se laisse pas d'abord complètement mouiller ; il n'en est rien cependant, car on observe toujours un retard, même quand, après avoir interrompu la réaction déjà lancée en retirant le marbre de l'acide, on l'y plonge de nouveau.

Après le dégagement des 50 premiers centimètres cubes de CO₂, on voit que la vitesse varie d'instant en instant avec la concentration. Le diagramme de la réaction, tracé d'après les conventions établies plus haut, est une ligne remarquablement droite depuis le point correspondant à 50 centimètres cubes jusqu'au lieu se rapportant au dégagement d'environ 500 centimètres cubes de CO₂.

Volumes de CO ₂ .	TEMPÉRATURE DE 15°.			TEMPÉRATURE DE 35°.			TEMPÉRATURE DE 55°.		
	Durée totale.	Durée de 25 en 25 cc.	Vitesse de la réaction.	Durée totale.	Durée de 25 en 25 cc.	Vitesse de la réaction.	Durée totale.	Durée de 25 en 25 cc.	Vitesse de la réaction.
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	444	444	0,225	57	57	0,440	28	28	0,895
50	209	98	0,254	98	44	0,609	47	19	1,345
75	314	102	0,245	150	52	0,480	71	24	1,041
100	419	108	0,231	201	51	0,490	99	28	0,892
125	533	114	0,219	256	54	0,460	128	29	0,862
150	653	120	0,208	315	59	0,423	159	31	0,806
175	782	129	0,193	373	68	0,431	195	36	0,694
200	918	136	0,183	436	63	0,390	228	33	0,757
225	1061	143	0,174	508	72	0,347	266	38	0,637
250	1215	154	0,162	587	79	0,316	307	41	0,609
275	1468	153	0,163	668	81	0,308	355	48	0,520
300	1542	174	0,143	758	90	0,277	400	45	0,555
325	1739	197	0,126	858	100	0,250	451	51	0,490
350	1958	219	0,114	968	110	0,227	510	59	0,423
375	2215	257	0,097	1116	148	0,168	572	62	0,403
400	2525	310	0,806	1408	292	0,085	655	83	0,301
425	—	—	—	—	—	—	740	85	0,294
450	—	—	—	—	—	—	867	127	0,196

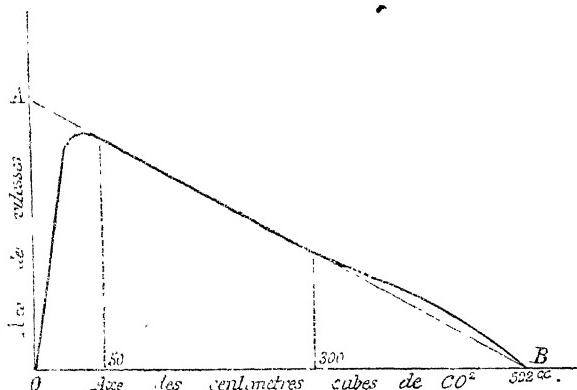
Ceci prouve donc que depuis 50 centimètres cubes jusque près de 500 centimètres cubes la vitesse de la réaction est simplement proportionnelle à la concentration.

On peut prolonger cette droite dans les deux sens : elle coupera d'une part l'axe des ordonnées en un point A, et la grandeur OA pourra être considérée comme exprimant la vitesse hypothétique à

l'origine, c'est-à-dire celle que l'on observerait réellement si la réaction n'avait pas besoin d'être lancée au début.

D'autre part, cette droite coupera l'axe des abscisses en un point B qui devra correspondre à la fin de la réaction.

Effectivement, le point B tombe exactement sur le point 522 centimètres cubes qui donne le volume total de CO_2 possible à la température régnante au laboratoire au moment des expériences. C'est là une vérification qui rassure complètement, je pense, sur l'exactitude du travail.



Enfin, après la région correspondant environ au point de 500 centimètres cubes, le diagramme de la réaction s'écarte de la droite que je viens de faire connaître. Pour tous les acides employés, et pour toutes les températures, le diagramme se trouve au-dessus de la droite (voir la figure). Par conséquent, la vitesse de la réaction a une valeur dépassant celle qu'elle devrait prendre si elle variait toujours proportionnellement à la concentration.

Or, à la phase considérée de la réaction, le liquide s'est chargé d'une notable quantité de sel de calcium : chlorure, bromure, etc., selon les cas. On peut se demander si la recrudescence de la vitesse, qui devient sensible alors, n'est pas due à la présence de ces sels ; en d'autres termes, si la force dissolvante des acides n'est pas augmentée, ici aussi, par la présence des sels, ainsi qu'Ostwald l'a observé déjà. Ce qui tend à le faire supposer, c'est que le sens du phénomène est précisément celui qu'il doit être conformément à la découverte d'Ostwald.

Cependant on ne peut considérer aujourd'hui ce point comme

établi, car il n'est pas impossible que, vers la fin de la réaction, les acides fortement étendus n'attaquent inégalement le marbre et ne l'émettent comme le font les acides organiques plus faibles déjà par leur nature.

5° J'arrive maintenant au point principal de ces recherches : à l'influence de la température sur la vitesse de la réaction.

Pour connaître cette influence, il nous suffira de comparer entre elles les vitesses des réactions en des points correspondants quelconques, compris entre les abscisses 50 et 500 environ, puisque dans cette région la vitesse est proportionnelle à la concentration.

Nous nous servirons, à cet effet, des vitesses moyennes figurant dans le dernier tableau. En comparant, pour chaque débit de 25 centimètres cubes de CO_2 , d'abord la vitesse de la réaction à 35° avec celle de 15°, puis la vitesse de 55° avec celle de 35°, on forme le tableau suivant :

Volumes débités.	Quotients des vitesses à 35° par celles à 15°.	Quotients des vitesses à 55° par celles à 35°.
50	2,39	2,45
75	1,96	2,16
100	2,11	1,82
125	2,41	1,86
150	2,03	1,90
175	2,22	1,61
200	2,45	1,90
225	1,98	1,89
250	1,95	1,92
275	1,80	1,69
300	1,93	2,00
325	1,97	1,96
350	1,99	1,89
Moyennes	2,05	1,90

Ou bien comme moyenne générale :

$$\frac{2,05 + 1,90}{2} = 1,98.$$

C'est-à-dire que pour des différences de températures de 20° les vitesses varient, très approximativement, du simple au double. Cette relation est exprimée par l'équation exponentielle :

$$V = K(2)^{\frac{t}{20}}.$$

On peut calculer la température pour laquelle le module de cette équation serait véritablement 2; il suffit de poser

$$V = K(1,98)^x$$

et de déterminer pour quelle valeur de x V serait doublé. On trouve $x = 1,0147$; d'où

$$V = K(2) \frac{t}{20,29}.$$

Cependant, étant donnée la grandeur des erreurs possibles des observations, cette relation n'a pas plus de probabilité d'exactitude que la précédente et, pour la pratique, on peut s'en tenir à $V = K(2)^{\frac{t}{20}}$.

Si l'on tient compte ensuite des résultats mentionnés au sujet de l'influence de la concentration des acides et de la surface du marbre sur la vitesse de réaction des acides, on peut poser la relation

$$V = KCS(2)^{\frac{t}{20}}.$$

Il y a certainement une raison pour laquelle la vitesse de la réaction varie avec la température suivant une exponentielle; quand on la connaîtra, on sera aussi renseigné sur la signification physique des nombres 2 et 20 qui figurent dans la formule précédente. J'ai fait quelques tentatives pour résoudre cette question : elles me portent

à penser que la vitesse de réaction des acides dépend, avant tout, du nombre de molécules d'acides qui peuvent traverser, à une température donnée, une couche infiniment mince du milieu dans lequel elles se meuvent. Cependant, avant de faire connaître le résultat de mes spéculations à cet égard, je désire étendre les recherches expérimentales à d'autres substances, surtout aux divers carbonates, qui sont comparables, sous le rapport cristallographique, avec le carbonate de calcium.

Sur une relation entre l'élasticité optique et l'activité chimique dans un cristal de spath d'Islande.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XIV, n° 7, pp. 13-14, 1887.)

J'ai eu l'honneur de communiquer à la Classe des sciences de l'Académie, dans la séance du mois de mars dernier, les résultats de recherches que j'avais entreprises en vue de connaître comment variait, avec la température, la vitesse de réaction des acides minéraux sur le marbre.

J'étais arrivé à un résultat très simple, car la vitesse de la réaction s'est montrée indépendante de la nature chimique des acides, et variable avec la température suivant une exponentielle dont le module est 2 : toutes autres conditions (étendue de la surface du marbre, concentration des acides, etc.) restant les mêmes, bien entendu.

Le marbre n'étant pas un corps identique à lui-même, sous le rapport physique, dans toutes ses parties, puisqu'il n'est pas rare de rencontrer des régions plus ou moins dures, j'ai tenu à vérifier le résultat trouvé d'abord en faisant usage, cette fois, d'un corps cristallisé : le spath d'Islande.

J'ai examiné la vitesse de dissolution d'un cristal de cette espèce minérale, dans ses diverses directions principales. Je prie l'Académie de vouloir bien accueillir la relation des résultats obtenus, afin de me permettre de prendre date pour quelques faits qui me paraissent assez curieux.

1^o Toutes les faces du solide de clivage se dissolvent avec la même vitesse dans les acides minéraux, toutes conditions étant égales d'ailleurs.

2^o Les sections obtenues en taillant un cristal perpendiculaire à l'axe optique, ou parallèlement à celui-ci, se dissolvent inégalement vite.

La section qui se dissout le plus rapidement est aussi celle pour laquelle l'indice de réfraction d'un rayon lumineux est le plus grand. Si l'on détermine le rapport des vitesses de réaction des deux sections mentionnées, on trouve, en moyenne, qu'elles sont entre elles comme 1 : 1,14; d'autre part, les indices de réfraction correspondants sont entre eux comme 1 : 1,12.

Il n'y a pas identité entre ces rapports; mais la différence ne comporte que 2 % de la valeur totale, de sorte que l'on est fondé à conclure, me semble-t-il, que l'élasticité optique dans une direction donnée d'un cristal n'est pas sans influence sur l'activité chimique. Peut-être bien y a-t-il là la trace de connexion entre les phénomènes chimiques en général et les mouvements ondulatoires que l'on a nommés lumière.

J'aurai bientôt l'honneur de présenter à l'Académie le complément de cette note.

Sur la vitesse de réaction du spath d'Islande avec quelques acides.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XIV, n° 12, pp. 725-736, 1887.)

Dans une note préliminaire que j'ai eu l'honneur de présenter dernièrement à l'Académie (*), j'ai fait connaître une relation entre l'élasticité optique et l'activité chimique dans un cristal de spath d'Islande. En taillant un cristal perpendiculairement à l'axe optique, ou parallèlement à celui-ci, on obtient des surfaces qui se dissolvent inégalement vite dans l'acide chlorhydrique. Le rapport des vitesses de réaction a été trouvé, à 2 % près, égal au rapport des indices de réfraction du rayon ordinaire et du rayon extraordinaire.

Je me permets de communiquer aujourd'hui à l'Académie le développement de cette note.

La méthode suivie pour mesurer la vitesse de réaction du spath d'Islande avec certains acides, est celle dont j'ai fait usage pour le marbre; je puis donc me borner à renvoyer à ce travail pour les renseignements d'ordre technique.

Le spath a été examiné non seulement suivant ses faces de clivage, mais encore dans ses deux directions cristallographiques principales; pour cela, on a taillé des cristaux parallèlement et perpendiculairement à l'axe principal, de manière à obtenir les plans de dimensions voulues, destinés à l'attaque des acides. On aura donc trois cas à examiner :

1^e Surfaces de clivage. — L'expérience démontre que toutes les faces du solide de clivage se dissolvent également vite, toutes conditions restant égales d'ailleurs. Le tableau suivant reproduit les résul-

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e série, t. XIV, n° 7, 1887.

tats obtenus à la suite de plusieurs séries d'essais concordants, à l'aide d'acide chlorhydrique au titre de 10 % et aux températures de 15°, 35° et 55°.

Le volume d'acide employé, chaque fois, était mesuré de manière à pouvoir fournir, au plus, 522 centimètres cubes de CO₂ sec à la pression normale et à la température de 15°. C'est-à-dire que, comme dans les mesures faites à l'aide du marbre, la réaction s'arrêtait après un débit de 522 centimètres cubes de gaz.

J'ai reproduit, dans la dernière colonne des tableaux, pour faciliter la comparaison, la vitesse de réaction observée à l'aide du marbre après des débits successifs de 25 centimètres cubes de CO₂.

Après debit de CO ₂ en centimètres cubes.	FACES DE CLIVAGE. Vitesse de reaction du spath par millimètre carré de surface.			Vitesse : Cas du marbre.
	15°	35°	55°	
0	—	—	—	—
25	0,00115	0,00234	0,00552	0,00182
50	0,00106	0,00219	0,00488	0,00173
75	0,00098	0,00205	0,00412	0,00161
100	0,00091	0,00184	0,00349	0,00151
125	0,00082	0,00167	0,00307	0,00144
150	0,00074	0,00150	0,00271	0,00136
175	0,00067	0,00133	0,00243	0,00127
200	0,00061	0,00118	0,00216	0,00120
225	0,00054	0,00109	0,00190	0,00114
250	0,00044	0,00088	0,00165	0,00106
275	0,00036	0,00079	0,00140	0,00107
300	0,00031	0,00065	0,00116	0,00094
325	0,00027	0,00055	0,00092	0,00082
350	0,00021	0,00034	0,00069	0,00075
375	etc.	0,00018	0,00042	etc.
400	—	etc.	0,00018	—

L'examen des résultats contenus dans le tableau précédent est beaucoup facilité si l'on trace, à l'aide des nombres précédents, des courbes ayant pour abscisses les volumes de CO_2 débités et pour ordonnées les vitesses correspondantes. On reconnaît alors que :

a. Les lignes figurant la variation de la vitesse de la réaction pour les températures de 15° et de 55° , sont à très peu près *des droites* après le débit de 50 et de 75 centimètres cubes de CO_2 , et jusqu'au débit de 550 centimètres cubes environ.

Donc, comme pour le marbre, la vitesse varie entre les limites indiquées, proportionnellement à la concentration de l'acide. Mais pour la température de 55° , il n'en est plus de même : la ligne est courbe et la concavité de la courbe est tournée vers le haut, c'est-à-dire que, dans ce cas, la vitesse diminue plus rapidement que la concentration.

Il est clair que les résultats ne peuvent plus, ici, être exprimés par la formule exponentielle simple applicable au cas du marbre. Même si l'on compare les vitesses à 15 et à 55° , on trouve qu'elles ne varient pas, en chaque point, du simple au double exactement : la moyenne des rapports calculés pour tous les points est 2.04 .

b. Pour chacune des trois températures, la vitesse de la réaction diminue, après le débit de 550 centimètres cubes de CO_2 , d'une manière si rapide, qu'en pratique on peut la considérer comme nulle après le débit de 400 centimètres cubes pour les températures de 15 et de 55° , et de 425 centimètres cubes pour la température de 55° . La concentration de l'acide est descendue alors respectivement à 2.54 et 1.86% . J'ai vérifié directement que le spath n'était plus attaqué qu'avec la plus grande lenteur dans de l'acide chlorhydrique à 2% .

Ce résultat paraît d'autant plus curieux que rien de semblable n'a pu être observé à l'aide du marbre. On se le rappelle, la réaction continuait alors jusqu'à épuisement complet de l'acide. Bien plus, quand l'acide s'était affaibli par les progrès de la réaction, on remarquait, au contraire, une recrudescence de la vitesse. J'avais attribué cette augmentation de la vitesse ou bien à l'accumulation des sels qui, comme Ostwald l'a fait voir déjà, facilite l'action des acides, ou bien à la propriété du marbre d'être inégalement attaqué par les acides faibles ou affaiblis; ainsi, dans les acides organiques, le marbre s'émette, pour ainsi dire, tout en se dissolvant. Cela étant, la surface d'attaque présentée aux acides ne demeure plus constante.

Comme le spath résiste à cet émiettement et que, d'autre part, il montre une diminution rapide de la vitesse de réaction quand les acides s'affaiblissent, il me paraît que l'anomalie observée pendant la dissolution du marbre n'est que le résultat d'un accident dû à l'attaque irrégulière des acides faibles.

c. Pour chacune des trois températures, la vitesse de dissolution du spath est plus petite que celle du marbre, toutes autres conditions restant les mêmes.

Ainsi, après un débit de 100 centimètres cubes de CO₂, on obtient les vitesses suivantes, par millimètre carré de surface :

Températures.	VITESSES.		Rapports.
	Spath.	Marbre.	
15°	0,00091	0,00154	1,69
35°	0,00184	0,00320	1,73
55°	0,00349	0,00619	1,77

La différence va grandissant avec la température, d'une manière lente, mais régulière. Soit dit à titre de renseignement, le calcul montre qu'à 471° on trouverait la vitesse de dissolution du marbre double de celle du spath, s'il était possible d'opérer à cette température.

Mais revenons aux vitesses de réaction du spath aux températures de 15° et 55°; celles-ci, variant proportionnellement à la concentration de l'acide, peuvent être mieux comparées aux vitesses de dissolution du marbre.

Si l'on trace les lignes des vitesses pour le spath et pour le marbre, on voit que l'on obtient, pour une même température, DES DROITES PARALLÈLES. La démonstration de ce fait se trouve dans le premier tableau des vitesses; en effet, on peut passer des valeurs de la vitesse pour le spath à celles qui se rapportent au marbre, en ajoutant aux premières la valeur 0.00060.

La loi de la solubilité est donc la même pour le spath et le marbre,

à une même température, mais la réaction ne commence pour le spath qu'au delà d'une concentration d'acide chlorhydrique de 2.54 %. Il faut cette charge d'acide pour vaincre la résistance du spath, ou bien encore, pour reprendre une expression déjà ancienne, on peut dire que la réaction réclame, pour s'accomplir, la présence préalable d'une certaine *masse* d'acide (2.54 %), masse qui est probablement en relation avec la *cohésion* du spath calcaire.

d. Pour le spath, comme pour le marbre, si l'on ne prend une précaution spéciale, la vitesse de la réaction n'est pas la plus grande au début, alors que l'acide est au titre le plus fort, mais seulement quand environ 50 à 74 centimètres cubes de CO₂ ont été produits. Le fait est surtout évident pour les basses températures.

La première pensée qui vient à l'esprit, pour expliquer cette particularité, est que le CO₂ se dissout d'abord dans le liquide acide jusqu'à le saturer et échappe, dès lors, partiellement à la mesure. Des expériences de vérification entreprises avec le marbre avaient laissé la question sans réponse certaine; mais, à l'aide du spath, j'ai pu me convaincre que véritablement le retard de la réaction au début était *accidentel* et dû à la dissolution de CO₂.

Pour s'assurer de la chose il convient, non pas de saturer le liquide acide par un courant de CO₂, ainsi que je l'avais fait pour le cas du marbre, mais de préparer une solution d'acide à un titre un peu plus élevé que le titre utile (HCl à 12 % au lieu de 10 %) et de laisser agir cette solution sur du spath jusqu'à ce que le titre soit revenu à 10 %. On obtient alors un liquide qui se trouve bien dans les conditions voulues et avec lequel on observe que la vitesse de réaction est la plus grande au début.

C'est d'ailleurs ce que montrent les nombres figurant dans le tableau des résultats.

e. La vitesse de dissolution du spath parallèlement à ses faces de clivage est la même dans les acides chlorhydrique, azotique, iodhydrique de titres équivalents. Ce résultat est conforme à celui que l'on a observé à l'aide du marbre. Avec l'acide bromhydrique, la vitesse dépasse d'autant celle des acides mentionnés que la concentration est plus élevée, c'est-à-dire que la différence tend à s'effacer de plus en plus à mesure de l'épuisement de l'acide. Voici, d'ailleurs, les résultats numériques obtenus à l'aide de cet acide à la température de 35°, comparativement avec l'acide chlorhydrique :

CO ₂ débité.	Vitesse pour HBr.	Vitesse pour HCl.	Differences.
0	—	—	—
50	0,00302	0,00219	0,00083
100	0,00250	0,00184	0,00066
150	0,00197	0,00150	0,00047
200	0,00150	0,00118	0,00032
250	0,00107	0,00088	0,00019
300	0,00068	0,00065	0,00003
350	0,00036	0,00034	0,00002
400	etc.	etc.	—

2° *Faces taillées parallèlement à l'axe.* — Je me suis placé exactement dans les conditions précédentes ; les résultats numériques contenus dans le tableau suivant sont donc immédiatement comparables aux précédents.

En comparant ces vitesses à celles que l'on a obtenues à l'aide des faces de clivage, on voit que :

a. A la température de 45°, les faces taillées parallèlement à l'axe se dissolvent avec une vitesse sensiblement égale à celle des surfaces de clivage. Mais, à mesure que la température s'élève, l'égalité disparaît et l'on observe qu'à 53° et à 55° les faces *parallèles* donnent une vitesse respectivement 1,23 et 1,28 fois plus grande en moyenne (*).

b. Il résulte nécessairement de là que, pour les faces parallèles, la vitesse de réaction n'est plus reliée à la température par une exponentielle simple.

(*) Ces moyennes sont calculées en comparant les valeurs des vitesses correspondantes à un même débit de CO₂, depuis le débit de 25 centimètres cubes jusque 300 centimètres cubes.

Après débit de CO ₂ en centimètres cubes.	FACES PARALLÈLES A L'AXE. Vitesse de réaction par millimètre carré.		
	45°	35°	55°
0	—	—	—
25	0,00142	0,00355	0,00782
50	0,00103	0,00310	0,00625
75	0,00094	0,00275	0,00524
100	0,00087	0,00240	0,00442
125	0,00080	0,00208	0,00391
150	0,00072	0,00180	0,00347
175	0,00067	0,00162	0,00313
200	0,00057	0,00142	0,00272
225	0,00051	0,00122	0,00250
250	0,00040	0,00102	0,00202
275	0,00036	0,00086	0,00179
300	0,00030	0,00070	0,00149
325	—	0,00056	0,00144
350	—	0,00042	0,00082
375	—	—	—
400	—	—	—

c. Enfin, ici comme dans le cas des faces de clivage, la ligne traduisant la variation des vitesses est sensiblement une droite pour la température de 45°, mais au-dessus de ce degré elle devient une courbe de plus en plus prononcée.

En d'autres termes, ici encore, au-dessus d'une certaine température, la vitesse ne diminue plus proportionnellement à la température.

5° Faces taillées perpendiculairement à l'axe.

Résultats numériques.

Après débit de CO ₂ en centimètres cubes.	FACES PERPENDICULAIRES A L'AXE. Vitesse de réaction par millimètre carré.		
	15°	35°	55°
0	—	—	—
25	0,00128	0,00400	0,00754
50	0,00117	0,00375	0,00751
75	0,00107	0,00320	0,00643
100	0,00100	0,00273	0,00532
125	0,00091	0,00247	0,00459
150	0,00082	0,00224	0,00404
175	0,00076	0,00193	0,00357
200	0,00065	0,00167	0,00311
225	0,00058	0,00140	0,00268
250	0,00046	0,00115	0,00225
275	0,00040	0,00095	0,00187
300	0,00034	0,00074	0,00143
325	0,00028	0,00051	0,00106
350	—	0,00035	0,00069
375	—	—	0,00035
400	—	—	—

On le voit, dans ce troisième cas, les vitesses de réaction sont plus grandes encore que dans le cas précédent.

Si l'on trace les lignes des variations des vitesses pour les trois températures, on peut faire les remarques suivantes :

a. A 15°, la vitesse diminue proportionnellement à la concen-

tration ; la ligne est une droite, comme dans le cas de l'emploi des faces de clivage ou de faces parallèles à l'axe; seulement, le coefficient angulaire de la droite est plus grand.

b. Pour la température de 53°, et surtout pour celle de 55°, la vitesse diminue d'abord très lentement jusqu'au point correspondant environ au débit de la dixième partie de CO₂ possible, puis elle tombe plus rapidement pour se raccorder enfin, après l'épuisement du cinquième environ de l'acide, à la droite qui exprime la proportionnalité, pour chacune des deux températures, avec la concentration de l'acide. En d'autres termes, au lieu d'obtenir des courbes concaves comme dans les cas précédents, on a des courbes d'abord convexes, à points d'inflexion, qui se raccordent à une droite par un arc concave.

La vitesse augmente donc, pendant un certain temps, malgré l'affaiblissement de l'acide, ainsi que je l'ai constaté pour le marbre, et le fait ne dépend en aucune façon de la solubilité de CO₂ dans le liquide acide au début de la réaction, puisque j'ai toujours opéré en saturant l'acide de CO₂, comme je l'ai dit plus haut.

On peut se demander si, pour le marbre, l'*induction* de la vitesse de réaction n'a pas pour origine la circonstance que, dans une surface taillée, il peut y avoir nombre de petits cristaux découpés perpendiculairement à leur axe.

c. Comparons, enfin, la vitesse de réaction des faces perpendiculaires à l'axe à la vitesse des faces parallèles à cet axe. A cet effet, divisons, pour les trois températures, chacune des vitesses pour les faces perpendiculaires par les vitesses correspondantes pour les faces parallèles, et prenons la moyenne des quotients ; on obtient :

	15°	35°	55°
Rapport des vitesses . . .	4,13	4,45	4,44

Ou, comme moyenne générale, 4,44. Or, les indices de réfraction correspondant aux deux sections mentionnées sont entre eux comme : 1,115, c'est-à-dire qu'ils conduisent à un rapport ne différant que de 2,25 % du précédent.

Ce résultat curieux donne à penser qu'il existe une relation entre

l'activité chimique d'une substance et son élasticité optique dans une direction donnée. Cependant on ne perdra pas de vue que cette relation peut bien ne pas être immédiate, car le *pouvoir réfringent* d'un corps est en rapport inverse de la *densité*, et celle-ci est, à son tour, très probablement au moins pour une même substance, une fonction simple de la *dureté*.

Sur la vitesse de réaction du zinc plombé avec quelques acides, dans divers états de concentration et de température.

Avec la collaboration de M. Edm. Van Aubel.

(*Annales de chimie et de physique*, 6^e sér., t. XI, août 1887.)

A. de la Rive a montré, il y a déjà longtemps (*), que la vitesse de la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique plus ou moins étendu d'eau variait, dans de larges proportions, suivant le degré de pureté du métal. Du zinc, aussi pur que possible, n'entre en réaction chimique avec une solution d'acide sulfurique qu'avec la plus grande lenteur; mais le zinc allié, par fusion, à de petites quantités de cuivre, de fer ou de plomb, donne, toutes autres conditions restant égales d'ailleurs, un dégagement d'hydrogène beaucoup plus rapide. D'autre part, en variant, pour un même alliage, ou bien pour le zinc pur, le degré de concentration de l'acide, de la Rive s'assura que le liquide conduisant le mieux l'électricité était aussi celui dans lequel le zinc se dissolvait le plus rapidement.

D'après cela, l'influence des substances hétérogènes sur le zinc semblerait être due « à un effet électrique qui résulte de leur contact avec les particules plus oxydables du zinc ». En d'autres termes, la raison déterminante de l'acte chimique résiderait moins dans l'affinité relative du zinc pour les éléments de l'acide que dans une véritable *electrolyse* de la solution acide. S'il en est bien ainsi, du

(*) *Ann. de chim. et de phys.*, t. XLIII, p. 425; 1880.

zinc absolument pur, c'est-à-dire homogène, non seulement sous le rapport chimique, mais encore sous le rapport physique, ne doit pas être en état de fournir de l'hydrogène au contact des acides étendus. L'expérience semble vérifier cette conclusion.

D'après Barbot (*), les différences constatées dans la vitesse de dissolution du zinc dans l'acide sulfurique seraient dues seulement en partie aux impuretés du métal; le zinc *pur* ne se dissoudrait, en effet, pas toujours avec la même lenteur.

Cette observation est confirmée par les recherches de Mahier (**) et de Begemann (***) qui ont montré que la lenteur de la réaction du zinc pur doit être attribuée plutôt à un état moléculaire déterminé qu'à sa pureté même.

Pour Mahier, un simple martelage suffirait à rendre au zinc réfractaire son activité chimique. Suivant Begemann, la manière de refroidir le zinc fondu a non seulement une influence sur sa dureté et sa cassure, mais encore sur son action vis-à-vis des acides: le zinc trempé se dissolvait deux ou trois fois moins vite que le zinc refroidi lentement. Il ne paraît pas que Begemann ait fait quelque tentative, théorique ou pratique, pour pénétrer la raison de ce fait.

Récemment, Kajander (iv) s'est proposé de déterminer comment variait la vitesse de réaction du magnésium avec les acides, suivant la nature de ceux-ci et les circonstances extérieures.

Les résultats de ses recherches, qui se rapprochent beaucoup des nôtres, peuvent être résumés comme il suit :

1^o La quantité de magnésium dissoute dans un même temps serait à peu près indépendante de la nature chimique des acides employés, mais proportionnelle à leur basicité;

2^o Elle ne serait pas proportionnelle à la concentration des acides, mais augmenterait plus vite que celle-ci;

(*) PERCY und KNAPP, *Metallurgie*, t. I, p. 486.

(**) *Berzelius Jahresbericht*, t. XXIV, p. 132; 1843.

(***) PERCY und KNAPP, *loc. cit.*

(iv) En extraits dans les *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 2050 et 2676; 1884.

Nous n'avons pu prendre connaissance des mémoires originaux, parus en langue russe. Nous faisons abstraction des travaux de Illuter, Gladstone, Berthelot, Min et Robbs, et d'autres encore, parce qu'ils ne se rapportent pas directement à notre étude.

3^e Elle serait inversement proportionnelle au coefficient de frottement intérieur du liquide;

4^e Elle suivrait les variations de conductibilité électrique du milieu acide, et enfin

5^e Elle augmenterait avec la température dans la même mesure que celle-ci diminue le frottement intérieur du liquide; c'est-à-dire que la température n'aurait pas une influence immédiate, mais son effet se formerait à tempérer une action retardatrice.

Si l'on rapproche ces recherches de Kajander d'autres travaux qu'il a exécutés avec Boguski (*) sur la vitesse de dissolution du marbre dans les acides, travaux que l'un de nous a vérifiés et complétés récemment (**), il devient évident que les résultats obtenus aujourd'hui sont loin de s'accorder au point de pouvoir être exprimés par une formule simple. Ainsi, dans le cas de l'emploi du marbre, on observe une proportionnalité complète entre la vitesse de la réaction et la concentration des acides; en outre, l'influence de la température s'exprime par une équation exponentielle montrant que la vitesse est sensiblement doublée pour un accroissement de 20°.

• Au surplus, nos connaissances sur la raison des variations de la vitesse de dissolution du zinc sont encore vagues et se contredisent souvent. Aussi est-il nécessaire d'étendre ces recherches à un nombre suffisant de métaux, ou d'autres corps, pour bien marquer les points qui peuvent être indépendants de l'espèce chimique des corps et de nature à entrer, par conséquent, dans une formule rationnelle. La voie ouverte par les chimistes russes mérite donc d'être parcourue à nouveau et poussée plus loin qu'on ne l'a fait aujourd'hui.

En outre, les phénomènes observés jusqu'à présent, à l'aide du zinc, et peut-être aussi à l'aide du magnésium, soulèvent une question qui n'est pas sans importance, pensons-nous, pour l'étude des actes chimiques qui se passent entre les métaux et les acides, actes dont le résultat est la formation d'un sel.

(*) *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. IX, p. 1442, 1599, 1646, et t. X, p. 34.

(**) *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XLVII, p. 927, et *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e sér., t. XIII, n° 3, 1887.

En effet, si l'action de l'acide sulfurique étendu sur le zinc est subordonnée à l'électrolyse de l'acide, on n'est pas éloigné de penser que la raison de la dissolution du métal, c'est à-dire de la formation du sulfate de zinc, nécessite la préparation préalable d'un oxyde de zinc qui réagirait ensuite avec l'acide pour le neutraliser. En d'autres termes, le métal zinc, tel qu'il nous est connu à l'état libre, représenterait un état allotropique rebelle à tout acte chimique autre qu'une oxydation ou un phénomène analogue. Une comparaison nous permettra de rendre plus clairement notre pensée.

Le carbone libre, quelle que soit sa variété, ne peut entrer directement dans la composition d'une molécule d'un corps organique; il faut qu'il y ait été préparé, au préalable, par sa combinaison avec l'oxygène, ou quelque autre corps, qui le divise et réveille en lui des aptitudes réactionnelles éteintes dans l'état libre (*). Alors seulement il pourra, sous l'influence d'agents extérieurs tels que la lumière ou la chaleur, participer avec d'autres éléments à la formation des corps les plus compliqués. De même le zinc devrait subir aussi un travail de dépolymérisation préalable, pour être placé de nouveau dans le cercle de l'activité chimique. Ce travail serait l'œuvre de l'oxygène électrolytique dans le cas qui nous occupe, ou bien du chlore, du brome ou de l'iode électrolytique dans les solutions acides suffisamment diluées.

S'il en est vraiment ainsi, la production d'un sel, par dissolution du zinc dans un acide, pourrait ne pas avoir pour *origine* la combinaison de ses éléments, en ce sens que l'affinité du métal pour les halogènes (ou les groupes halogéniques tels que SO_4^4 , etc.) serait moins la cause du phénomène que la décomposition préalable du métal, des hydracides, ou peut-être de l'eau elle-même, dans laquelle ceux-ci sont dissous. Alors les variations dans l'activité chimique, à mesure des progrès de la dissolution du métal, seraient comme un symptôme des variations correspondantes dans l'état électrique du système.

Enfin, pour des acides étendus au point où l'action électrolytique dominera le pouvoir chimique proprement dit, l'activité de la réac-

(*) Voir à ce sujet : Quelques considérations sur les états du carbone, par W. SPRING. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e sér., t. V, p. 501.)

tion suivra pas à pas les variations de la conductibilité du liquide acide pendant la formation du sel.

Nous avons entrepris la vérification expérimentale de ces conclusions et nous nous proposons de faire connaître aujourd'hui les résultats obtenus à l'aide du zinc et des quatre acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et sulfurique, dans divers états de concentration et de température.

Nous le dirons dès maintenant, les résultats de nos recherches ne confirment que partiellement les conclusions de la Rive. Nous avons trouvé nécessaire de pousser les observations pendant toute la durée de la dissolution du métal dans un poids donné d'acide et nous avons pu distinguer, ainsi, deux périodes bien différentes dans le phénomène. La première, qui embrasse la *mise en train* de la réaction (nous la nommerons *induction*), est liée aux états électriques du système; mais la seconde, qui termine l'acte chimique, est indépendante de ces états et montre des faits simples comparables à ceux observés par Kajander et par l'un de nous à l'occasion de la dissolution du marbre dans certains acides.

- Nous nous proposons d'ailleurs d'étendre ces recherches à d'autres métaux et nous prions le lecteur de considérer ce mémoire comme la première partie d'un travail qui sera continué.

I.

INDICATION DE LA MÉTHODE SUIVIE DANS CETTE ÉTUDE.

Cette méthode est, en principe, celle qui a été suivie par l'un de nous pour connaître la vitesse de dissolution du marbre dans divers acides (*). Nous la rappellerons en peu de mots.

On prend un volume d'acide, d'un titre connu, exactement suffisant pour fournir, par l'action du zinc, un volume d'hydrogène Q sous la pression barométrique normale, en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau contenue dans le gaz.

On plonge le métal, dont la surface est connue, dans l'acide et l'on reçoit l'hydrogène qui se dégage, dans une cloche divisée en

(*) *Bull. de la Soc. chim. (loc. cit.).*

parties aliquotes de Q. Nous supposerons l'une de ces parties égale à q , de manière que

$$q = \frac{Q}{20}.$$

On note ensuite, à l'aide d'un chronographe, les temps t_1, t_2, t_3, \dots nécessaires à la production des volumes q ; les quotients $\frac{q}{t_1}, \frac{q}{t_2}, \dots$ représenteront respectivement les vitesses v_1, v_2, \dots de la réaction aux époques correspondantes.

Pour opérer à des températures différentes, on se sert d'un bain d'eau à la manière ordinaire.

De la Rive et Kajander ont opéré d'une manière essentiellement différente de la nôtre. Le premier de ces physiciens ne mesurait la vitesse de la réaction qu'au moment où elle était arrivée à son maximum. De cette façon, il ne tenait aucun compte de la marche de la vitesse avant et après le maximum. En outre, les maxima enregistrés étaient loin d'être comparables, par suite d'une cause perturbatrice qui lui avait échappé; nous aurons à revenir sur ce point. Les conclusions de ce travail devront subir quelques modifications, ainsi que nous l'avons déjà dit.

Kajander, de son côté, déterminait la vitesse de la réaction des acides avec le magnésium en pesant le métal avant et après une attaque de durée donnée. Il ne cherchait pas non plus à connaître l'allure complète de la réaction.

Par notre méthode, au contraire, on peut suivre la réaction pas à pas, depuis le moment où la concentration de l'acide est au titre qu'on lui a donné, jusqu'à son épuisement complet, et examiner facilement l'influence que peut exercer, éventuellement, l'augmentation de la quantité de sel, à mesure que le métal se dissout dans l'acide. Ce point a son importance, parce que la conductibilité électrique du liquide varie continuellement, tandis que le titre de l'acide s'abaisse et que l'enrichissement en sel s'accomplit.

On exprime ensuite les résultats graphiquement, en prenant pour abscisses les quantités q et pour ordonnées les vitesses v correspondantes. Le grand avantage de ce mode de représentation est de donner géométriquement le dernier point de la courbe des vitesses, le plus difficile à déterminer par l'expérience, puisque celui-ci se

trouve nécessairement sur l'axe des abscisses, au point $Q = 20 \times q$; il marque la fin de la réaction, car il correspond à la production complète de l'hydrogène renfermé, *en puissance*, dans la quantité d'acide employé.

II.

PRÉPARATION DU ZINC EMPLOYÉ DANS CES EXPÉRIENCES.

Nous nous sommes assurés d'abord que le zinc *distillé* et coulé dans un moule en fer poli ne fournissait pas de résultats comparables entre eux, même à égalité de surface, de température, de concentration et de nature d'acide. La résistance du métal aux acides paraît varier beaucoup avec la manière dont le zinc a été refroidi après fusion. Ceci confirme les observations de Begemann. De même, nous avons pu vérifier aussi l'exactitude de l'observation de Mahier, savoir que le martelage, ou le laminage, augmente la facilité de l'attaque de l'acide (*).

* Mais le métal obtenu par la méthode de M. Stas, en fondant le zinc avec de la litharge, métal qui renferme un peu de plomb, nous a montré une constance très satisfaisante dans ses propriétés. Nous avons préparé, en une fois, la quantité de métal nécessaire pour tous nos essais, afin d'être certains de disposer toujours de la même qualité de matière. Il est donc bien entendu que notre travail ne se rapporte pas au zinc pur, mais à un alliage; il renfermait environ 0.6 % de plomb.

Pour assurer la constance de la surface du zinc, on faisait usage de cylindres de 17 millimètres de diamètre dont la surface était enduite de cire, de manière à laisser à découvert seulement l'un des deux cercles de base. Les acides attaquent ce cercle libre assez uniformément pour que la surface se consomme en restant parallèle

(*) La raison de ces faits est peut-être assez compliquée. La recuit et le martelage rendent le métal plus tendre. Cette circonstance peut faciliter l'attaque. Ensuite si le métal est hétérogène par suite du martelage les courants thermo-électriques qui doivent se développer par échauffement inégal du métal, pendant une attaque suffisamment énergique (voir plus loin), peuvent agir à leur tour pour favoriser l'acte chimique.

à elle-même, c'est-à-dire pour que son étendue ne varie pas. Cependant, si le volume d'acide employé est très grand, la régularité de l'attaque ne se maintient plus d'une manière satisfaisante. Cette circonstance nous a obligés à faire usage d'une quantité d'acide ne pouvant pas débiter plus de 500 centimètres cubes ou de 1000 centimètres cubes en une opération.

III.

RÉSULTATS GÉNÉRAUX DES OBSERVATIONS.

Période d'induction.

Ces conditions étant fixées, voici, d'une manière générale, ce que l'on observe à l'aide d'un acide quelconque.

La réaction du zinc avec l'acide n'est pas la plus rapide à l'origine, c'est-à-dire quand la concentration de l'acide est la plus forte ; elle s'établit lentement de manière à passer par un maximum. Dans le cas des températures basses et des concentrations faibles, ce maximum est atteint lorsque le titre de l'acide est tombé à peu près de moitié. Autrement il se produit plus tôt. A partir du maximum, la vitesse va diminuant *proportionnellement à la concentration*, de sorte que le diagramme de la vitesse devient une ligne droite depuis le maximum jusqu'à la fin de la réaction chimique. La figure 1 montre l'allure du phénomène.

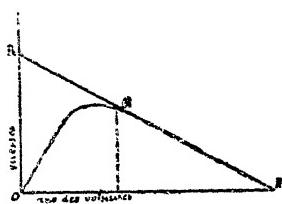


FIG. 1.

La partie de la courbe comprise depuis le point O jusqu'au point M de raccordement à la droite MN exprime la durée nécessaire à la *mise en train de la réaction* ; nous l'appellerons l'*induction*, pour plus de facilité. La droite MN passe exactement par le point marquant sur

l'axe des abscisses le débit complet du volume d'hydrogène contenu dans l'acide employé. C'est là une vérification précieuse. Si l'on prolonge la droite MN jusqu'à sa rencontre avec l'axe des vitesses, au point R, on pourra considérer la droite OR comme représentant la vitesse de la réaction à l'origine, *abstraction faite de l'induction*.

IV.

CONTRÔLE DE LA MÉTHODE.

1^o Influence du volume d'acide employé.

Nous sommes en état maintenant d'exposer aisément le contrôle proprement dit de la méthode.

1^o La surface du zinc restant la même, on s'est demandé si le volume d'acide employé, d'un même titre, exerçait une influence sur la vitesse à l'origine. La réponse à la question est exprimée graphiquement figure 2.

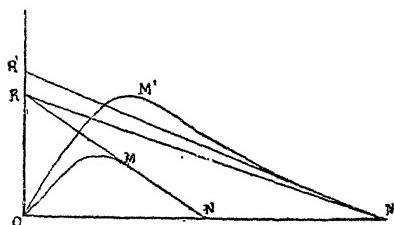


FIG. 2.

La longueur ON représentant le volume d'hydrogène que peuvent fournir, par exemple, 10 centimètres cubes d'une solution de HCl à 15 %, la longueur OR représentera la vitesse à l'origine.

Ensuite, si l'on emploie, dans une autre expérience, 20 centimètres cubes du même acide, au lieu de 10 centimètres cubes, ON' représentera le volume d'hydrogène possible, et la variation de la vitesse, dans ce cas, devra nécessairement être exprimée par la droite RN', abstraction faite de l'induction, *si un changement dans le volume d'acide employé est sans influence sur la vitesse à l'origine*.

L'expérience prouve qu'il n'en est nullement ainsi. La vitesse de la réaction a toujours été plus grande qu'on aurait pu le prévoir : elle conduit à une vitesse à l'origine OR' et non OR, et, en outre, le

maximum M' a dépassé toujours la droite $R'N'$. En variant la nature de l'acide, en employant HBr au lieu de HCl, le résultat a été encore plus accentué. Voici des données numériques renseignant sur la grandeur de ces différences :

	10 c. c.	20 c. c.	Differences.
Vitesse à l'origine, pour HCl	1.280	1,475	0,195
Id. HBr. :	2,035	2,280	" 0,225

La raison de ce fait inattendu ne pouvait être cherchée que dans une différence de température entre le zinc et l'acide, variable avec l'emploi d'une quantité plus ou moins grande d'acide.

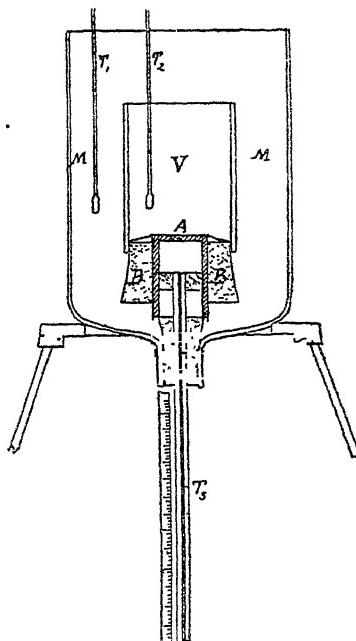


FIG. 3.

Pour vérifier expérimentalement la chose, nous nous sommes demandé si le zinc se maintenait ou non en équilibre de température avec le milieu. A cet effet, nous avons monté l'appareil figure 3. Il nous représente, en principe, le cylindre de zinc devenu un thermomètre à air, très sensible, dont la boule se dissout. Pour cela, un cylindre de zinc A a été évidé, de manière à présenter une épaisseur

latérale de moins de 4 millimètre et une épaisseur de fond de près de 2 millimètres. Il a été encastré, à l'aide de cire, dans une cavité creusée dans un bouchon BB, de sorte que la section du cylindre seule fut à découvert. On a mis le creux de ce cylindre en communication avec un tube capillaire, fixé à l'aide d'un bouchon convenablement suturé à la cire à cacheter.

En introduisant dans le tube capillaire un index de mercure, l'appareil était en état de fonctionner comme un thermomètre à air. La graduation de l'appareil s'est faite par comparaison avec un autre thermomètre, en plongeant le système dans de l'eau à différentes températures.

Le bouchon BB s'engageait dans un cylindre en verre V qui recevait l'acide ; enfin un manchon MM renfermait l'eau destinée à maintenir la température de l'acide aussi constante que possible pendant toute l'opération. Deux thermomètres comparés T_1 et T_2 donnaient la température des deux compartiments.

Voici les résultats obtenus. On a opéré d'abord à une température initiale de 35°, en versant dans V 10 centimètres cubes d'acide à 35°. Les trois thermomètres, d'accord dans le principe, ont marqué, au bout de quelques minutes,

T_1 .	T_2 .	T_3 .
35	37	38,0
35	37	38,1
35	37	38,3
35	37	38,3

Ainsi donc, tandis que la température du bain restait constante à 35°, la température de l'acide s'élevait à 37°, et celle du zinc à 38° et au-delà. L'accord était rompu ; le zinc s'échauffait plus que l'acide, bien que continuellement lavé par celui-ci, par suite du remous produit par le dégagement de l'hydrogène.

Par l'emploi de 20 centimètres cubes d'acide dans les mêmes conditions, on a eu, après quelques minutes,

T_1 .	T_2 .	T_3 .
35,0	38,0	40,75
35,0	38,0	41,5
35,0	38,5	41,8
34,75	39,0	42,3

c'est-à-dire que, cette fois, la température du zinc a dépassé de 7° environ celle du bain extérieur, et de 5° environ celle de l'acide.

En opérant avec un acide à un titre plus faible, ou bien en se pliant à une température initiale plus basse que 55°, les résultats étaient moins évidents et finissaient même par ne plus être saisissables.

Bref, dans l'acte de la dissolution du zinc dans un acide, le métal et le liquide s'échauffent d'autant plus inégalement que le volume d'acide employé est plus grand, la concentration plus grande et la température générale plus élevée.

•
2^e Influence de la masse de zinc employée.

Il découle nécessairement des faits précédents que, dans des conditions égales de surface utile, la vitesse de la réaction devra varier avec le poids du métal employé, car si le poids est grand, il faudra plus de chaleur pour l'échauffer d'une quantité donnée.

L'expérience confirme cette prévision d'une manière complète.

Nous avons fait un nombre considérable de déterminations de vitesses initiales de la réaction en faisant usage de zinc coulé dans des formes différentes, mais présentant la même surface. Elles ont duré plusieurs semaines avec un résultat invariable. Il serait sans utilité de reproduire ici les données numériques, mais nous dirons que des cylindres de 8 millimètres de diamètre, de surface utile totale égale à celle d'un cercle de base de 17 millimètres, se dissolvent plus vite que celui-ci, et que des sphères de même surface se dissolvent encore plus vite. Ceci est très rationnel, puisque, la sphère étant le solide de surface minimum pour un volume donné, l'échauffement pendant la réaction chimique devient le plus grand. On arrive donc à cette conclusion étrange que la forme de la surface d'un métal a une influence sensible, dans les conditions indiquées, sur la vitesse de sa réaction chimique avec un acide.

3^e Complication nouvelle. — On se sert de sphères en zinc.

Pour tenir compte de ces faits et pour éliminer leur influence perturbatrice, il y aurait lieu de limiter l'étude de l'action des acides sur le zinc à des solutions très étendues et à des températures

suffisamment basses, tout en faisant usage d'une surface métallique répondant toujours à la même définition géométrique. Nous avons cependant dû étendre nos recherches à des acides assez concentrés et à des températures assez élevées pour nous assurer si les variations des vitesses suivent celles des conductibilités électriques.

Au surplus, Kajander a opéré aussi à l'aide d'acides concentrés, et il pouvait être utile de savoir, au moins qualitativement, si les résultats qu'il a fait connaître pour le magnésium se retrouvent avec le zinc.

Mais dans le cas des températures initiales un peu élevées, 55° par exemple, on se heurte à une nouvelle difficulté. La cire dont on enduit les cylindres de zinc pour restreindre la surface attaquable entre en fusion au bout de peu de temps dans le cas de l'emploi d'acide chlorhydrique à 10 ou 15 %, ou d'autres acides d'un titre équivalent. Il faut renoncer à l'emploi d'une surface constante, celle-ci ne pouvant être maintenue telle qu'à l'aide de cire.

Nous nous sommes donc servis de sphères en zinc de 9^{mm}5 de diamètre; elles avaient un poids de 5^{gr}150 et correspondaient à un débit de 1145 centimètres cubes de H sec à 15° et sous la pression atmosphérique normale.

4^e Diagramme de la vitesse dans le cas des sphères de zinc.

Le problème paraît se compliquer dans ces conditions. Le diagramme de la vitesse, après la période d'induction, n'est plus une droite, comme la figure 1 nous l'a montré en RN, mais une courbe. Il est facile de la calculer pour le cas où l'on emploiera un volume d'acide suffisant exactement à dissoudre la sphère.

En effet, on a, si l'on suppose que la vitesse V est proportionnelle à la surface utile S et à la concentration A de l'acide,

$$(1) \quad V = KSA,$$

où K est un coefficient de proportionnalité.

D'autre part, en désignant par U_0 le volume de la sphère à l'origine et par U le volume après un certain temps, on a la relation qui

exprime la proportionnalité du volume U de la sphère à la concentration de l'acide :

$$\frac{U}{U_0} = \frac{A - C}{A},$$

dans laquelle A représente la concentration de l'acide à l'origine et C la proportion de l'acide consommé au moment correspondant à la surface U . Il est évident, en effet, que le volume de la sphère diminue proportionnellement à la concentration, puisque, quand la concentration est devenue nulle, le métal est aussi complètement dissous.

Or, par suite des propriétés des lignes homologues, on a

$$\begin{aligned}\frac{U}{U_0} &= \frac{r^3}{r_0^3}, \\ \frac{r^3}{r_0^3} &= \frac{S}{S_0}, \quad \frac{S}{S_0} = \frac{U^2}{U_0^2}, \\ S &= S_0 \left(\frac{U}{U_0} \right)^{\frac{2}{3}} = S_0 \left(\frac{A - C}{A} \right)^{\frac{2}{3}}.\end{aligned}$$

et enfin l'équation

$$(2) \quad V = K S_0 (A - C)^{\frac{2}{3}} A^{\frac{1}{3}},$$

qui résout la question, puisqu'elle établit une relation entre la vitesse V et la partie C de l'acide consommé.

Pour l'origine, $C = 0$, donc $V_0 = S_0 A K$, qui revient à (1); pour la fin, $C = A$ et $V = 0$; ce qui doit être.

L'équation (2) ne peut servir à construire la courbe des vitesses que si K est connu.

On pourrait éliminer K entre (1) et (2), mais on arriverait à une expression donnant V en fonction de la vitesse à l'origine V_0 . Celle-ci est inconnue. Cependant on peut tourner la difficulté à l'aide d'une construction graphique.

En effet, si l'on suppose la vitesse V_0 connue pour une concentration A fournissant le volume d'hydrogène exprimé par ON (fig. 4), on posera $V_0 = OR$ et l'on construira la courbe RMSN par application

de l'équation (5). Cette courbe remplacerait la droite RN correspondant au cas où la surface du métal demeurerait constante.

Or, en réalité, par suite de l'induction, on n'observera pas l'arc RM, mais bien l'arc OM, de manière que OM, au lieu de se raccorder à une droite, comme c'était le cas dans la figure 1, se raccorde maintenant à la courbe RMSN.

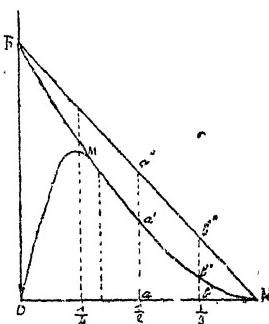


FIG. 4.

Ceci posé, on peut, au rebours, passer d'un point de la courbe au point correspondant de la droite RN par la remarque suivante :

Puisque les surfaces des deux sphères sont entre elles comme les carrés des rayons et leurs volumes comme les cubes des mêmes rayons, on a, si

$$\frac{4}{3} \pi r_1^3 = V$$

donne le volume de la sphère à l'origine,

$$\frac{4}{3} \pi r_x^3 = \frac{V}{n}$$

pour le volume après une époque x ; donc

$$r_n = r_1 \sqrt[n]{\frac{1}{n}},$$

d'où, évidemment,

$$S_1 = S_n (\sqrt[n]{n})^2.$$

Numériquement, ceci fournit, pour les points correspondant au quart, à la moitié et aux trois quarts de la consommation de l'acide, les coefficients par lesquels il faut multiplier les ordonnées de la courbe pour avoir les ordonnées de la droite.

Consommation de l'acide.	Coefficient de réduction.
$\frac{1}{4}$	4,212
$\frac{1}{2}$	1,587
$\frac{3}{4}$	2,519

Exemple. L'ordonnée aa' (fig. 4) de la courbe donnée pour l'observation, multipliée par 1,587, donnera aa'' ; de même bb' , multipliée par 2,519, donnera bb'' ; les points a'', b'' et N devront être en ligne droite. Cette droite, prolongée, coupera l'axe des vitesses en un point R, et OR sera la vitesse à l'origine.

5^e Réaction du zinc sur une solution bouillante de chlorure de zinc.

Avant de passer à la relation des résultats de nos recherches, il nous reste encore à toucher un point.

Berzelius a fait connaître que le zinc réagissait avec une solution de chlorure de zinc à l'ébullition pour donner de l'oxychlorure de zinc avec mise en liberté d'hydrogène. Il importait de savoir si, dans les conditions de nos expériences, il y avait à compter avec ce fait. Il est clair que, dans l'affirmative, notre méthode eût été vicieuse, puisque le volume d'hydrogène dégagé aurait pu avoir pour origine non seulement l'action du zinc sur l'acide chlorhydrique (ou sur un autre acide), mais encore l'action du zinc sur l'eau et le chlorure de zinc.

Nous avons traité un volume d'acide chlorhydrique à 60°, au titre de 15 %, par du zinc en excès jusqu'à épuisement de celui-ci. Il n'y a pas eu de différence sensible entre la quantité d'hydrogène dégagé (455.597) ramenée à l'état sec, et sous la pression normale, et la quantité d'hydrogène disponible dans l'acide employé (455.687). Ces deux nombres peuvent être considérés comme identiques, en pratique, et nous pensons pouvoir conclure de ce qui précède que la méthode suivie dans ce travail est exacte. Toutefois, nous tenons à

Température = 35°.

H.	HCl à 5 %.			HCl à 10 %.			HCl à 15 %.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
0 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50 . .	462	462	0,108	96	96	0,520	44	44	1,132
100 . .	705	243	0,205	148	52	0,960	64	20	2,500
150 . .	892	187	0,267	194	46	1,086	86	22	2,212
200 . .	1038	166	0,300	239	45	1,400	112	26	1,940
250 . .	1214	156	0,320	286	47	1,055	141	29	1,725
300 . .	1371	157	0,318	338	52	0,900	174	33	1,518
350 . .	1532	161	0,310	395	57	0,865	211	37	1,328
400 . .	1700	168	0,298	460	65	0,760	255	44	1,132
450 . .	1878	178	0,280	534	74	0,670	305	50	1,000
500 . .	2070	192	0,260	620	86	0,582	362	57	0,872
550 . .	2282	212	0,235	720	100	0,500	428	66	0,750
600 . .	2525	243	0,205	835	115	0,432	505	77	0,642
650 . .	2845	290	0,172	973	138	0,362	597	92	0,543
700 . .	3172	357	0,140	1139	166	0,300	708	111	0,449
750 . .	3606	434	0,115	1344	203	0,243	845	137	0,365
800 . .	4132	526	0,095	1594	250	0,200	1011	166	0,300
850 . .	4816	694	0,072	1912	318	0,157	1230	219	0,228
900 . .	5718	892	0,056	2328	416	0,120	1505	277	0,180
950 . .	6937	1249	0,041	2902	574	0,087	1889	384	0,130
1000 . .	8499	1562	0,032	3735	833	0,060	2457	568	0,088
1050 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145 . .	Fin de la réaction.								

Température = 55°.

H.	HCl à 5 %.			HCl à 10 %.			HCl à 15 %.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
0 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50 . .	178	178	0,280	34	34	4,453	24	24	2,083
100 . .	276	98	0,510	60	26	4,923	35	44	4,545
150 . .	346	70	0,714	85	25	4,975	45	40	5,000
200 . .	408	62	0,810	113	28	4,794	58	13	3,846
250 . .	470	62	0,800	144	34	4,645	73	45	3,333

Température = 55° (suite).

H.	HCl à 5 %.			HCl à 10 %.			HCl à 15 %.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
300 . .	538	68	0,734	178	34	1,464	90	17	2,857
350 . .	614	76	0,660	216	38	1,320	141	21	2,389
400 . .	699	85	0,587	258	42	1,175	136	25	2,000
450 . .	793	94	0,530	305	47	1,055	165	29	1,712
500 . .	899	106	0,470	358	53	0,943	200	35	1,428
550 . .	1022	123	0,407	419	61	0,820	241	41	1,228
600 . .	1164	142	0,351	491	72	0,690	289	48	1,044
650 . .	1332	168	0,298	577	86	0,581	347	58	0,860
700 . .	1539	207	0,241	682	105	0,475	417	70	0,714
750 . .	1791	252	0,198	809	127	0,394	503	86	0,582
800 . .	2105	314	0,158	970	161	0,310	610	107	0,469
850 . .	2505	400	0,125	1178	208	0,240	747	137	0,365
900 . .	3031	526	0,095	1448	270	0,185	928	181	0,275
950 . .	3777	746	0,067	1832	384	0,130	1183	235	0,196
1000 . .	5093	1316	0,038	2457	625	0,080	1593	410	0,122
1050 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145 . .	Fin de la réaction.								

Temperature = 15°.

H.	HBr à 11,1 %.			HBr à 22,2 %.			HBr à 33,3 %.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
0 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50 . .	440	410	0,121	424	424	0,403	45	45	1,100
100 . .	590	480	0,277	169	45	1,100	60	45	3,333
150 . .	722	432	0,378	495	26	1,923	71	41	4,812
200 . .	843	424	0,414	217	22	2,272	81	40	5,000
250 . .	960	417	0,427	239	22	2,272	93	42	4,414
300 . .	1080	420	0,416	262	23	2,120	106	43	3,846
350 . .	1208	428	0,390	288	26	1,923	124	45	3,333
400 . .	1347	439	0,360	319	31	1,613	139	48	2,777
450 . .	1498	451	0,331	357	38	1,316	161	22	2,270
500 . .	1662	464	0,305	401	44	1,136	186	25	2,000

Temperature = 45° (suite).

H	HBr à 11,1 %.			HBr à 22,2 %.			HBr à 33,3 %.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
350 . .	1844	182	0,274	455	54	0,926	214	28	1,783
600 . .	2050	206	0,242	522	67	0,746	249	35	1,429
650 . .	2278	228	0,219	609	87	0,571	293	44	1,136
700 . .	2540	262	0,190	724	115	0,434	351	58	0,862
750 . .	2838	298	0,167	875	151	0,331	428	77	0,649
800 . .	3190	352	0,142	1079	204	0,245	541	113	0,442
850 . .	3628	438	0,114	1361	282	0,177	704	63	0,305
900 . .	4160	532	0,094	1745	384	0,130	950	246	0,203
950 . .	4854	694	0,072	2288	543	0,092	1350	400	0,125
1000 . .	5965	1411	0,045	3094	806	0,062	2008	658	0,076
1050 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145 . .	Fin de la réaction.								

Température = 35°.

H	HBr à 11,1 %.			HBr à 22,2 %.			HBr à 33,3 %.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
0 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
30 . .	230	230	0,240	48	48	1,041	12	12	4,44
100 . .	322	92	0,540	64	46	3,425	16	4	12,50
130 . .	375	53	0,942	76	12	4,467	21	5	9,70
200 . .	418	43	1,162	87	11	4,545	27	6	8,30
250 . .	455	37	1,353	99	12	4,467	34	7	7,25
300 . .	492	37	1,353	113	11	3,650	42	8	6,45
350 . .	535	43	1,165	129	16	3,200	51	9	5,55
400 . .	583	48	1,043	147	18	2,720	62	11	4,82
450 . .	649	66	0,750	168	21	2,340	74	12	4,05
500 . .	715	66	0,750	194	26	1,940	89	15	3,37
550 . .	790	75	0,665	225	31	1,580	107	18	2,75
600 . .	878	88	0,565	265	40	1,235	129	22	2,20
650 . .	985	107	0,465	316	51	0,975	158	29	1,72
700 . .	1120	135	0,370	381	65	0,766	195	37	1,35
750 . .	1286	166	0,300	464	83	0,600	244	49	1,02
800 . .	1513	227	0,220	576	112	0,445	313	69	0,72
850 . .	1816	303	0,165	723	147	0,340	413	100	0,50

Température = 35° (suite).

Température = 33°.

Température = 15°.

H.	III à 17,5 %.			III à 35,0 %.			III à 52,5 %.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
0 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50 . .	400	4000	0,050	322	322	0,155	272	272	0,185
100 . .	4555	555	0,090	510	488	0,265	353	81	0,645
150 . .	4965	410	0,122	646	436	0,368	400	47	4,065
200 . .	2308	343	0,145	756	410	0,434	442	42	4,485
250 . .	2611	303	0,165	852	96	0,518	485	43	4,140
300 . .	2901	290	0,172	945	93	0,534	532	47	4,050
350 . .	3184	280	0,178	1042	97	0,545	584	52	0,945
400 . .	3473	294	0,170	1148	106	0,470	644	60	0,830
450 . .	3793	318	0,157	1269	121	0,412	743	69	0,725
500 . .	4143	352	0,142	1409	140	0,355	794	81	0,615
550 . .	4129	384	0,130	1570	161	0,310	891	97	0,515
600 . .	4966	437	0,114	1758	188	0,265	1010	119	0,420
650 . .	5466	500	0,100	1980	222	0,215	1157	147	0,340
700 . .	6010	574	0,087	2240	260	0,192	1339	182	0,275
750 . .	6714	694	0,072	2564	324	0,154	1571	232	0,215
800 . .	7395	862	0,058	2973	409	0,122	1836	285	0,175
850 . .	8736	1190	0,042	3516	543	0,092	2213	337	0,140
900 . .	10037	1851	0,027	4273	757	0,066	2713	500	0,100
950 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1000 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1050 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145 . .	Fin de la réaction.								

Température = 35°.

H.	III à 17,5 %.			III à 35,0 %.			III à 52,5 %.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
0 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50 . .	806	806	0,062	434	434	0,115	165	165	0,302
100 . .	1229	423	0,118	666	232	0,245	202	37	1,355
150 . .	1549	320	0,156	841	175	0,285	224	22	2,275
200 . .	1819	270	0,185	986	145	0,345	244	20	2,500

Température = 35° (suite).

H.	HI à 17,5 %.			HI à 35,0 %.			HI à 52,5 %.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
250 . .	2066	247	0,202	1111	125	0,400	264	20	2,300
300 . .	2301	235	0,212	1222	114	0,450	287	23	2,160
350 . .	2528	227	0,220	1325	103	0,486	313	26	1,920
400 . .	2753	225	0,222	1425	100	0,500	344	31	1,612
450 . .	2982	229	0,218	1521	96	0,520	380*	36	1,380
500 . .	3220	238	0,210	1621	100	0,500	426	46	1,090
550 . .	3470	250	0,200	1725	104	0,480	482	56	0,890
600 . .	3740	270	0,185	1838	113	0,440	531	69	0,720
650 . .	4025	283	0,175	1975	137	0,365	637	86	0,575
700 . .	4347	322	0,153	2138	163	0,305	747	110	0,454
750 . .	4717	370	0,135	2334	196	0,235	880	133	0,375
800 . .	5180	463	0,108	2577	243	0,205	1041	161	0,310
850 . .	5761	581	0,086	2889	312	0,160	1249	208	0,240
900 . .	6542	781	0,064	3320	431	0,116	1519	270	0,185
950 . .	"	"	"	"	"	"	"	"	"
1000 . .	"	"	"	"	"	"	"	"	"
1050 . .	"	"	"	"	"	"	"	"	"
1100 . .	"	"	"	"	"	"	"	"	"
1143 . .	Fin de la réaction.								

Température = 55°.

H.	HI à 17,5 %.			HI à 35,0 %.			HI à 52,5 %.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
0 . .	"	"	"	"	"	"	"	"	"
50 . .	1666	1666	0,030	274	274	0,482	20	20	2,500
100 . .	2459	793	0,063	414	140	0,357	35	15	3,333
150 . .	2903	446	0,112	508	94	0,532	46	11	4,545
200 . .	3213	308	0,162	582	74	0,675	58	12	4,166
250 . .	3445	232	0,215	639	57	0,877	72	14	3,574
300 . .	3637	192	0,260	688	49	1,020	88	11	3,090
350 . .	3812	175	0,286	734	46	1,087	107	19	2,575
400 . .	3975	163	0,305	779	45	1,144	130	21	2,185
450 . .	4137	162	0,308	826	47	1,050	157	27	1,851
500 . .	4300	163	0,305	877	51	0,965	189	32	1,562

Température = 55° (suite).

H.	III à 17,5 %.			III à 35,0 %.			III à 52,5 %.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
550 . .	4469	169	0,295	936	39	0,835	228	39	1,280
600 . .	4650	184	0,275	1007	71	0,706	273	45	1,090
650 . .	4848	198	0,252	1094	84	0,590	328	53	0,903
700 . .	5071	223	0,224	1192	101	0,495	395	67	0,742
750 . .	5321	250	0,200	1320	128	0,388	476	81	0,616
800 . .	5624	303	0,165	1474	154	0,324	577	101	0,491
850 . .	6008	384	0,130	1678	204	0,245	607	130	0,385
900 . .	6534	526	0,095	1938	260	0,192	877	170	0,294
950 . .	7269	735	0,068	2308	370	0,135	1109	232	0,215
1000 . .	»	»	»	2965	657	0,076	1466	357	0,140
1050 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100 . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145 . .	Fin de la reaction.								

VI.

EXAMEN DES RÉSULTATS.

Pour plus de facilité, nous procéderons d'abord à l'examen des résultats obtenus à l'aide de chacun des trois acides pris isolément, puis nous passerons à leur comparaison.

1^o Acide chlorhydrique. (*Courbe directrice.*)

Traçons, d'après les conventions établies plus haut, les courbes montrant comment varie la vitesse de la réaction avec la concentration et la température. On aura, pour chaque température, les trois courbes I, II, III des figures 5, 6 et 7.

Si l'on comparait immédiatement ces courbes entre elles, on s'assurerait sans peine qu'elles ne permettent pas d'arriver à une conclusion simple. A égalité de température, il ne paraît pas y avoir de relation entre la durée totale de la dissolution de la sphère de zinc et la concentration de l'acide. En effet, les trois concentrations sont entre elles comme 1 : 2 : 5, tandis que les durées D de la réac-

tion, jusqu'à mise en liberté de 1000 centimètres cubes d'hydrogène, sont entre elles comme :

Températures.	Rapports de D.	Ou bien
15	15462 : 6748 : 4289	3,605 : 1,563 : 1
35	8499 : 3735 : 2457	3,459 : 1,520 : 1
55	5093 : 2457 : 1593	3,197 : 1,542 : 1

c'est-à-dire qu'elles ne sont pas proportionnelles à la concentration.

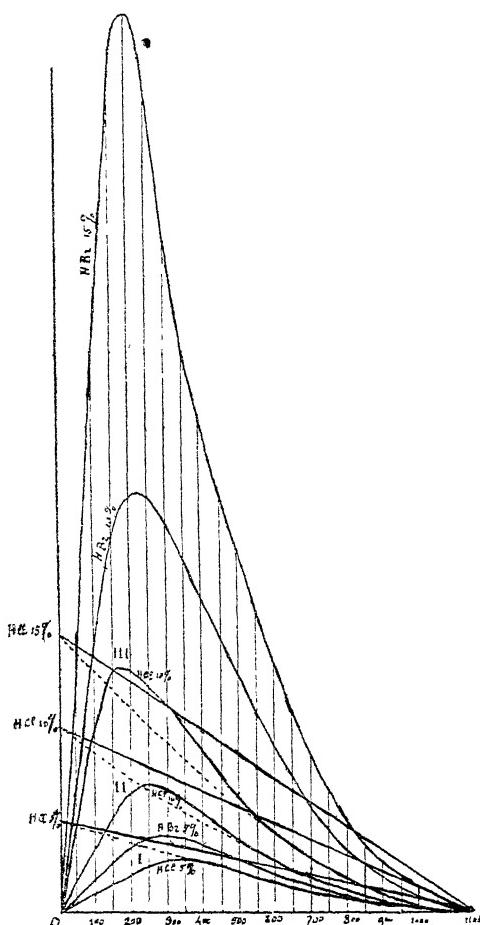


FIG. 5. — Température : 15°.

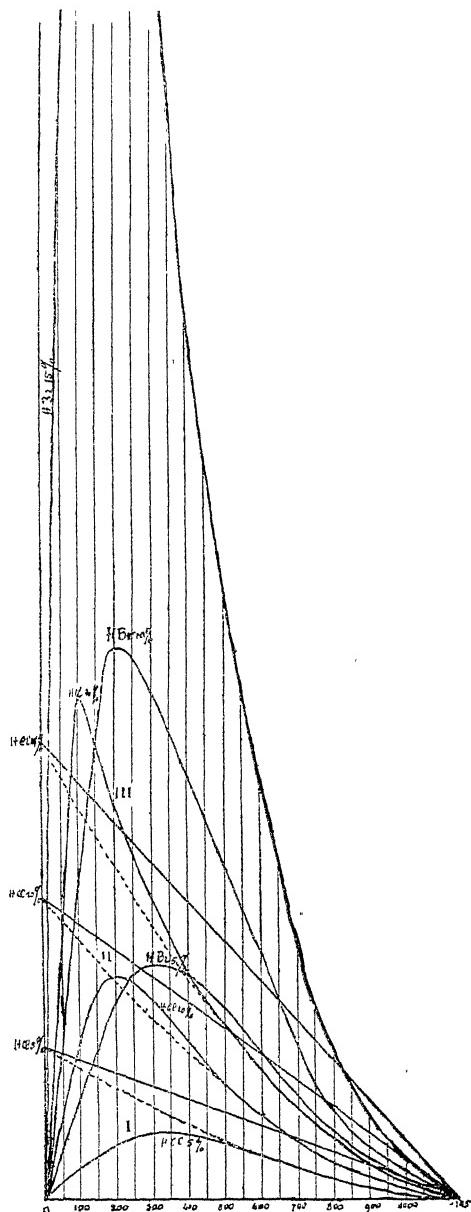


FIG. 6. — Température : 35°.

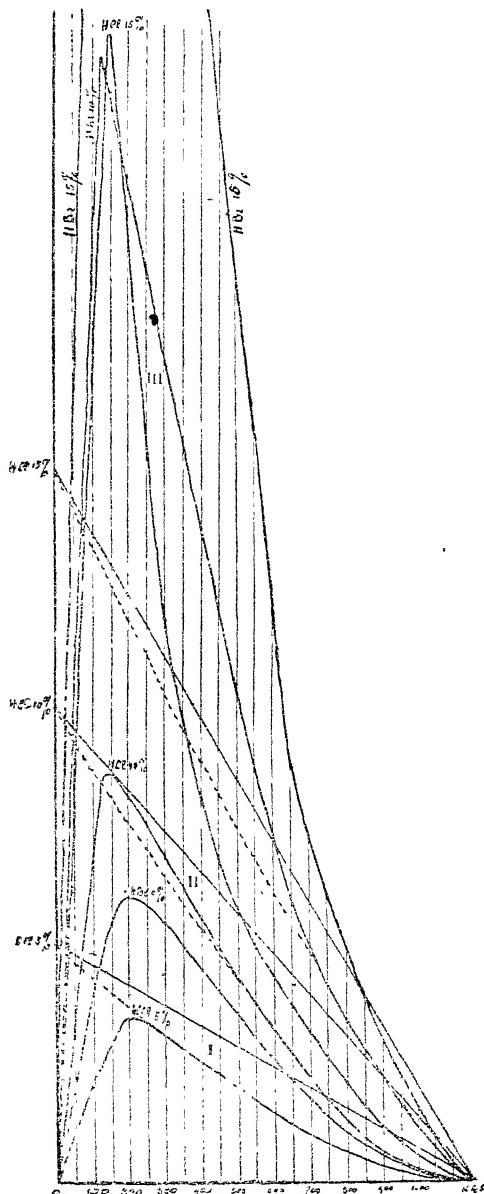


Fig. 7. — Température : 35°.

Mais, dans cette manière de calculer, on embrasse deux époques bien différentes dans le phénomène chimique : la première, pendant laquelle la vitesse va augmentant, malgré l'abaissement du titre de l'acide, et la seconde, pendant laquelle la vitesse diminue alors que le titre diminue aussi. Nous avons nommé la première *l'époque d'induction*. Elle ne paraît pas, d'après l'examen des courbes, en relation simple avec la concentration et elle fait, dès lors, sentir son influence sur le résultat final. Il est très facile de s'assurer graphiquement si, pour chaque courbe, l'arc correspondant à la seconde époque répond à la variation de la vitesse telle que celle-ci doit se produire, *avec une sphère*, dans le cas où elle diminuerait proportionnellement à la concentration.

On se rappelle (voir plus haut) qu'il suffit de multiplier les ordonnées de la courbe par $(\frac{V}{n})^2$ (n marquant le degré de consommation du titre de l'acide) et de s'assurer si la nouvelle ligne obtenue de cette façon *est une droite*.

En fait, il est superflu de faire cette opération pour chaque ordonnée de la courbe ; on peut se borner à l'effectuer pour les deux ordonnées correspondant, l'une à la mise en liberté de la moitié de l'hydrogène possible (soit $\frac{1143}{2}$), l'autre aux $\frac{3}{4}$ de ce volume ($\frac{3}{4} \times 1143$ centimètres cubes), et de vérifier ensuite si la droite qui unit les deux points ainsi obtenus passe véritablement par le point 1143 centimètres cubes, qui marque la fin de la réaction.

On constate qu'il en est effectivement ainsi pour chacune des courbes de l'acide chlorhydrique.

On est donc autorisé à conclure que si, à la vérité, la vitesse de la réaction n'est pas, au début, proportionnelle à la concentration de l'acide, elle finit par s'établir telle quand la période d'induction est passée.

En prolongeant les droites ainsi définies jusqu'à leur rencontre avec l'axe des ordonnées à l'origine, elles intercepteront, sur cet axe, des longueurs que nous pourrons considérer comme représentant les *vitesses à l'origine*, c'est-à-dire les vitesses que l'on constaterait si l'on soumettait à la dissolution une surface constante de zinc égale à la surface de la sphère, *abstraction faite de l'époque de l'induction*.

Voici le relevé de ces vitesses à l'origine (*) :

Concentration de l'acide.	15° V.	35° V.	55° V.
5 %	0,472	0,733	1,210
10 %	0,936	1,527	2,420
15 %	1,440	2,280	3,600 •

Elles sont donc entre elles, pour une même température, d'une manière très satisfaisante, comme les concentrations de l'acide.

Une remarque curieuse est la suivante :

En général (voir fig. 5, 6 et 7), les droites laissent les courbes des vitesses en dessous d'elles; mais pour la concentration de 15 % le contraire s'observe, et d'une manière d'autant plus accentuée que la température est plus élevée. La raison de cette particularité est facile à trouver. Les droites que nous avons en vue exprimeraient comment varie la vitesse, non seulement dans le cas où la surface du métal demeurerait constante, mais encore dans le cas où la température ne changerait pas pendant toute la durée de l'acte chimique. Or nous avons vu, dans les recherches préliminaires, que la température du zinc pouvait dépasser la température du milieu dans lequel le métal se trouve, lorsque la réaction chimique est trop vive au début; la vitesse de dégagement de l'hydrogène augmente donc dans la même mesure et la courbe dépasse la droite. Plus exactement, si, au lieu de rapporter le phénomène à la droite en question, on le rapporte à la courbe que l'on peut tracer d'après l'équation établie plus haut (puisque l'on connaît maintenant la vitesse à l'origine), on aura un critérium pour reconnaître si la température du zinc dépasse celle du milieu, car alors la courbe observée dépassera la courbe calculée.

Nous dirons que la courbe calculée est la courbe *directrice*. Elle a

(*) Ces valeurs de V doivent être divisées par 226,8 (surface de la sphère à l'origine), si l'on veut connaître la vitesse par millimètre carré.

Dans le cas de l'emploi du cylindre en zinc, de 47 millimètres de diamètre, on a des valeurs plus petites de 3 % environ (voir plus haut pour la raison de ce fait).

été tracée en pointillé, pour chaque dissolution, sur les figures 5, 6 et 7.

Les résultats sont évidents.

2^e Acide chlorhydrique. (*Influence de la conductibilité électrique.*)

Nous avons préparé des solutions de chlorure de zinc et d'acide chlorhydrique de plus en plus riches en sel et de moins en moins riches en acide, en partant de volumes mesurés d'acide à 10 % et en y dissolvant du zinc jusqu'à ce que le volume d'hydrogène dégagé corresponde aux divers points marqués sur l'axe des abscisses de nos courbes d'après les conventions établies plus haut.

Ainsi, quand on se sert de 555^e6 de HCl à 10 %, capable de débiter, en tout, 11450 centimètres cubes d'hydrogène sec à 15° et sous 760 millimètres, il faudra laisser dégager 500 centimètres cubes de H pour avoir la solution correspondant à la première abscisse de nos courbes; un deuxième volume d'acide de 553^e6 correspondra au deuxième point des courbes quand il aura fourni 1000 centimètres cubes d'hydrogène, et ainsi de suite.

Il est clair qu'en opérant de cette façon on réalisait le mieux les conditions qui se produisaient pendant les actes chimiques de dissolution de zinc dans nos expériences.

Pour la détermination des conductibilités, nous avons fait usage de la méthode des courants alternatifs produits par un appareil à traîneau de du Bois-Reymond. La résistance au courant étant la plus faible pour l'acide pur, nous avons rapporté les résistances des solutions successives à celle-là, d'autant plus qu'il importait, pour notre travail, non pas tant de connaître les résistances ou les conductibilités absolues des liquides, mais bien leur variation à mesure qu'ils s'enrichissaient de chlorure de zinc. Il est bien entendu que la précision de ces nombres est en relation avec la méthode qui les a fournis et sujette, peut-être, à quelque amélioration.

On constate que la résistance des acides est loin d'être constante à mesure que ceux-ci deviennent des solutions de chlorure de zinc; elle va en augmentant assez rapidement pour être doublée quand on a affaire à un liquide qui, sur un volume initial de 555^e6 de HCl, a

tourni 670 centimètres cubes d'hydrogène. Voici, au surplus, les résultats des mesures pour la température de 18° :

Hydrogène fourni	Résistance électrique
e. c.	
0	1
100	1,40
200	1,20
300	1,31
400	1,45
500	1,61
600	1,82
700	2,09
800	2,53

Il résulte de là que si, peut-être, la conductibilité électrique a une influence sur la vitesse de la réaction pendant l'époque de l'induction, elle n'a pas d'influence sensible pendant la seconde époque.

Nous avons vu que la vitesse de la réaction des acides n'est pas en relation simple ou évidente avec la conductibilité électrique après l'époque de l'induction. Il est donc utile, en présence surtout des affirmations de la Rive, d'examiner si une telle relation n'existe pas pendant le temps de l'induction.

Pour cela, nous avons mesuré comment variait la vitesse de réaction du zinc avec de l'acide chlorhydrique à 15 % et à la température constante de 55°, lorsque l'on dépose, par voie de précipitation chimique, sur le métal un léger enduit de platine, de plomb, de cuivre ou d'or.

Il nous a paru, en effet, que si l'*induction* était due à un acte d'électrolyse, la vitesse de la réaction devait varier d'un cas à l'autre, durant l'époque de l'induction, dans l'ordre des variations de la force électromotrice des couples de métaux employés (*).

(*) N. B. — Peut-être se passe-t-il ici une action thermo-électrique dans le cas d'une inégalité de température entre le métal et le bain acide, ou bien entre les diverses régions du métal lui-même.

Nous avons fait usage du zinc en cylindre, à surface constante, et d'un volume d'acide capable de fournir 500 centimètres cubes d'hydrogène.

Voici les résultats numériques obtenus :

Hydrogène dégagé.	Vitesse			
	Zn platiné.	Zn doré.	Zn cuivré.	Zn plombé.
0	»	»	»	»
25 . . .	0,650	0,595	0,595	0,923
50 . . .	0,490	0,471	0,396	0,737
75 . . .	0,446	0,403	0,382	0,625
100 . . .	0,454	0,367	0,373	0,510
125 . . .	0,490	0,367	0,367	0,543
150 . . .	0,532	0,410	0,378	0,572
175 . . .	0,595	0,475	0,423	0,644
200 . . .	0,675	0,555	0,480	0,637
225 . . .	0,710	0,625	0,532	0,641
250 . . .	0,637	0,611	0,520	0,581
275 . . .	0,755	0,575	0,480	0,510
300 . . .	0,510	0,510	0,423	0,446
325 . . .	0,445	0,438	0,382	0,384
350 . . .	0,382	0,382	0,312	0,342
375 . . .	0,315	0,315	0,260	0,297
400 . . .	0,250	0,255	0,213	0,253
425 . . .	0,188	0,201	»	0,208
450 . . .	0,123	»	»	»
475 . . .	»	»	»	»
500 . . .	Fin de la réaction.			

La figure 8 traduit les résultats graphiquement. Le diagramme de l'époque d'induction est complètement modifié. La vitesse débute par une grande valeur, puis elle va diminuant, passe par un minimum et se relève pour se raccorder à la droite qui traduit la proportionnalité de la vitesse avec la concentration.

Il résulte évidemment de là que la période d'induction est celle pendant laquelle l'acide, par une action lente, prépare à la surface du métal une infinité de couples électriques, en mettant à nu le plomb contenu en petite quantité dans le métal qui a servi à nos expériences. Si, dans les derniers essais, la vitesse diminue pour passer par un minimum après un certain temps, c'est que très probablement l'hydrogène, mis en liberté, chasse devant lui les parcelles de métal étranger et diminue par là le nombre de couples actifs.

Les observations de la Rive paraissent, par conséquent, confirmées. On se rappelle d'ailleurs que, dans sa manière d'opérer, les mesures ne s'étendaient pas au delà de la période d'induction. Cependant la question n'est pas si simple qu'elle le paraît.

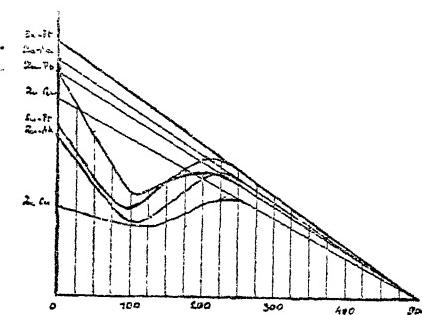


FIG. 8.

La vitesse de la réaction devrait, en effet, être la plus grande avec le métal qui engendre, par son contact avec le zinc, la plus grande force électromotrice et diminuer de l'un à l'autre dans l'ordre de la série électromotrice; mais il n'en est rien. Le plomb donne la plus grande vitesse dès le début, puis le platine, l'or et le cuivre. En outre, si l'on détermine pour chacun des quatre cas la *vitesse à l'origine*, on voit que l'ordre précédent ne se conserve pas. Le platine prend la tête, puis l'or, le plomb et le cuivre; tandis que le plomb devrait se trouver à la fin de la série.

Nous devons donc admettre, indépendamment de toute autre hypothèse à venir, que l'action de la dissolution d'un métal dans un acide n'est pas exclusivement le résultat d'une action electrolytique, bien que celle-ci joue un rôle considérable dans le phénomène.

5° *Influence du frottement intérieur des liquides.*

Dans ses recherches sur la vitesse de dissolution du magnésium dans les acides, Kajander (*) dit que celle-ci est inversement proportionnelle au frottement intérieur des liquides.

Ce chimiste n'a pas opéré avec des liquides successivement plus riches en sels de magnésium et plus pauvres en acides. Il a additionné les solutions acides d'un poids plus ou moins considérable de sels étrangers dont le métal n'est pas déplacé par le magnésium, puis il a déterminé comment variait la vitesse à mesure que l'on augmentait la concentration du liquide.

Voici le résultat de ses expériences :

	Poids du sel dissous dans 1 litre d'eau.	Vitesse de la dissolution du magnésium
NaNO ₃ .	128gr0	0,0132
	276gr0	0,0093
KNO ₃	69gr0	0,0151
	132gr0	0,0150
Na ₂ SO ₄	17gr8	0,0107
	33gr6	0,0097
K ₂ SO ₄	44gr0	0,0097
	114gr0	0,0083

Par conséquent, surtout en ce qui concerne les trois derniers sels, la vitesse de la réaction ne subit pas des variations bien sensibles, même quand le liquide contient des quantités très différentes des sels. Il est donc fort probable que, si le frottement intérieur des solutions successives de chlorure de zinc doit entrer comme facteur dans la vitesse de la réaction, son effet ne devient sensible que si l'on augmente, par une addition spéciale, la quantité de sel qui se produit dans notre manière d'opérer. Nous nous proposons, au surplus, de soumettre dans un travail ultérieur cette question du frottement intérieur à un examen spécial.

(*) *Loc. cit.*, p. 2055.

4^o *Influence de la température.*

Il est très aisément de connaître cette influence, pour chacune des concentrations d'acide, si l'on relève sur trois courbes (fig. 9) les vitesses à l'origine, en prenant pour abscisses les températures auxquelles elles se rapportent. On obtient ainsi trois arcs qui sont probablement asymptotiques à l'axe des températures. Ils ont ceci de remarquable qu'ils paraissent converger vers un point unique situé de 60° à 70° sous le zéro du thermomètre, de sorte que, du moins en pratique, il existerait une température pour laquelle la réaction de l'acide chlorhydrique et du zinc serait nulle, quelle que soit la concentration.

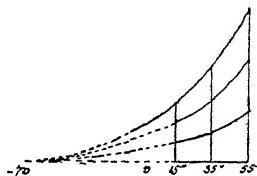


FIG. 9.

Serait-il téméraire de rappeler qu'effectivement le zinc ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique liquéfié par le froid, et qu'en outre le point de liquéfaction de cet acide n'est pas éloigné de 70° sous zéro ?

On voit d'ailleurs que l'influence de la température est plus prononcée avec un acide à concentration forte. Le résultat avec le zinc n'a donc pas le caractère de simplicité que le marbre (*) offre dans des conditions semblables.

5^o *Acide chlorhydrique à concentration élevée.*

D'après F. Kohlrausch, une solution d'acide chlorhydrique présente le maximum de conductibilité électrique pour un titre de 21 %.

Il était intéressant, à cause des travaux de Kajander et de de la

(*) Voir *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e sér., t. XIII, p. 473.

Rive, de s'assurer si l'acide à ce degré de concentration dissoudrait aussi le zinc plus rapidement que toute autre solution.

Les mesures de volumes de gaz dégagé n'ont aucune valeur quantitative, parce que l'on ne peut éviter, avec ces fortes concentrations, un entraînement de HCl par l'hydrogène. Cependant on observe, malgré l'entraînement plus prononcé auquel donnent lieu des acides à 25, 50 ou 54 %., que ceux-ci dissolvent le zinc beaucoup plus vite qu'un acide à 21 %. Une relation avec la conductibilité électrique ne paraît donc pas sensible.

e

6^e Acide bromhydrique.

Cet acide fournit des résultats curieux, que nous ne pouvons encore expliquer.

On observe, en premier lieu, une vitesse de la réaction considérablement plus grande qu'avec l'acide chlorhydrique; elle est, selon la concentration et selon la température, de deux à cinq fois plus forte, toutes conditions égales d'ailleurs.

Ensuite, on ne peut plus saisir de proportionnalité avec la concentration, même pour un acide déterminé, quels qu'en soient le titre ou la température : la courbe obtenue ne peut être remplacée par une droite en appliquant le calcul mentionné plus haut.

On pourrait être tenté d'attribuer à des variations plus grandes de la température du métal les perturbations observées ici, mais nous pensons qu'elle ne peut pas intervenir comme cause, mais plutôt à titre d'effet; car, pour que la température s'élève, il faut au préalable que la réaction s'emporte. Dès lors, il est évident que, pour l'acide bromhydrique, la réaction s'emporte plus facilement que pour l'acide chlorhydrique. Il est clair, toutefois, qu'ensuite la chaleur résultante agira à son tour pour accélérer le phénomène, de manière que celui-ci fera *avalanche*, si l'on peut s'exprimer ainsi.

Nous avons vérifié l'exactitude de ce qui précède par une expérience spéciale.

On a opéré de manière à maintenir la température du métal aussi constante que possible par un courant d'eau circulant sous la surface attaquée par l'acide. L'arrangement permettant de réaliser cette condition est facile à concevoir. Un cylindre de zinc, préparé comme

pour une expérience à *surface constante*, a été évité de manière à ne plus présenter qu'une épaisseur de 1 millimètre, puis on faisait arriver par l'intérieur de la cavité et contre le fond un jet d'eau rapide à température constante.

Les résultats sont assez remarquables pour être reproduits. Nous y joignons ceux d'un essai comparatif fait avec de l'acide chlorhydrique molécairement à la même concentration. Elle était de 53,5 % pour l'une et de 13 % pour l'autre; la température était de 56°. Nous avons choisi cette forte concentration, parce que c'est surtout alors que les perturbations indiquées ont été observées; mais, au lieu d'opérer avec un volume d'acide capable de fournir 1145 centimètres cubes d'hydrogène, nous avons pris un volume donnant seulement 500 centimètres cubes d'hydrogène, pour diminuer la tendance à l'échauffement.

Le tableau suivant contient les résultats numériques :

Volumes d'hydrogène dégagés.	Vitesse pour	
	HBr	HCl
0	»	»
25	0,277	0,147
50	1,136	0,230
75	1,785	0,255
100	1,666	0,350
125	1,562	0,400
150	1,470	0,435
175	1,350	0,455
200	1,250	0,70
225	1,142	0,472
250	1,038	0,467
275	0,934	0,485
300	0,833	0,417
325	0,730	0,378
350	0,610	0,320
375	0,510	0,269
400	0,409	0,213
425	0,312	0,172
450	0,200	0,145
475	»	»
500	Fin de la réaction.	

Si l'on traduit ces résultats par une courbe, on obtient la figure 10.

Ainsi, pour l'acide bromhydrique, l'époque d'*induction* est extrêmement courte : elle est déjà terminée après un débit de 75 centimètres cubes d'hydrogène.

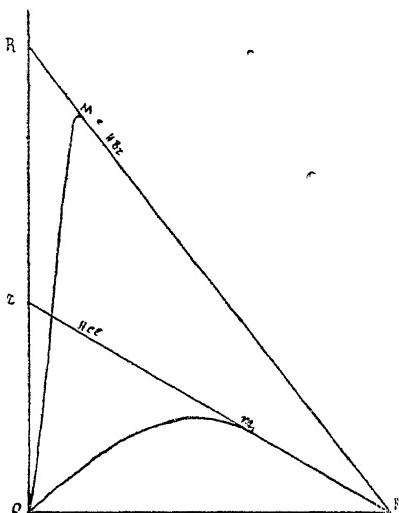


FIG. 10.

Après cela, la ligne de la vitesse devient *une droite passant effectivement par le point* 500 centimètres cubes. On conclut de là à la proportionnalité de la vitesse de la réaction à la concentration de l'acide ; mais cette relation ne se manifeste que si l'on prend les précautions nécessaires pour empêcher qu'une élévation de la température du métal ne vienne la masquer.

Pour l'acide chlorhydrique, au contraire, la période d'*induction* est beaucoup plus longue : elle s'étend jusqu'au débit de près de 325 centimètres cubes d'hydrogène, mais alors la vitesse prend son allure régulière.

Il est à remarquer d'ailleurs que la période d'*induction* est toujours d'autant plus courte que l'énergie de la réaction est plus grande. Ce fait se vérifie quelles que soient la nature de l'acide, sa concentration ou sa température. Avec un acide chlorhydrique à 50 % environ, l'époque d'*induction* est, en pratique, réduite à rien ; la vitesse est la plus grande dès le début de l'action chimique.

Si l'on prolonge pour les deux courbes les droites MN et mN jusqu'en R et en r, on aura les *vitesses à l'origine* pour les deux acides.

On trouve pour la valeur de OR 2.506, et pour celle de Or 1.050; c'est-à-dire que l'acide bromhydrique travaille 2.29 fois plus vite que l'acide chlorhydrique.

7^e *Acide iodhydrique.*

Ici on observe un phénomène inverse, en partie, à celui que nous a présenté l'acide bromhydrique.

La vitesse au début, c'est-à-dire pendant l'époque d'induction, est plus faible que pour l'acide chlorhydrique. La différence est surtout grande pour les faibles concentrations et les basses températures. Mais, l'époque d'induction terminée, la vitesse de réaction de cet acide se confond presque complètement avec celle de l'acide chlorhydrique. Dans un diagramme dont l'échelle ne serait pas très grande, les deux courbes se confondraient. Ces deux acides conduisent, par conséquent, à des *vitesses à l'origine* sensiblement égales entre elles.

8^e *Considérations générales sur les faits précédents.*

Dans un travail que nous avons rappelé souvent, l'un de nous a montré que les vitesses de réaction du marbre avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et d'autres encore, sont les mêmes. Il n'en est pas ainsi dans le cas du zinc, comme nous venons de le voir; l'acide bromhydrique réagit beaucoup plus facilement que les deux autres.

Nous ne connaissons pas la raison de ce fait, mais il semble utile de s'assurer qu'il est impossible d'expliquer nos résultats en faisant intervenir les facteurs qui paraissent, à première vue, devoir jouer un rôle dans la question.

Nous examinerons donc successivement :

- 1^e L'influence de la conductibilité électrique de l'acide;
- 2^e La chaleur de neutralisation des acides;
- 3^e La solubilité dans l'eau des sels haloïdes de zinc.

1° Si l'on calcule, au moyen des données généralement admises (*), la conductibilité électrique des trois acides, pour les titres inférieurs par exemple, on trouve :

	Conductibilité.
HCl à 5 % et à 18°	0,000329,5
HBr à 11,1 % et à 18°	0,0 0,04158
HI à 17,5 % et à 18°	0,000044250

En posant la conductibilité de l'acide chlorhydrique égale à 1, on obtient le rapport

$$1 : 4,27 : 4,34,$$

qui montre, à l'évidence, que la vitesse de la réaction n'est pas en relation *simple* avec la conductibilité électrique des liquides. Ceci s'accorde avec une observation déjà mentionnée plus haut, mais nous écartere encore des conclusions formulées par de la Rive.

2° La chaleur de neutralisation des acides a été trouvée sensiblement constante pour une *même base*.

Ainsi, pour NaOH, Thomsen donne (*) :

43740 calories pour	HCl.
43730 " 	HBr.
43680 " 	HI.

Ce n'est donc pas dans ce fait qu'il faut chercher l'explication des résultats que nous avons trouvés.

3° La solubilité dans l'eau des sels haloïdes du zinc n'a été déterminée avec précision, à notre connaissance du moins, que pour le chlorure; mais, d'une manière générale, on peut dire qu'elle est moins grande pour le bromure et moins encore pour l'iодure : ceci n'est donc pas non plus en état de nous éclairer.

(*) PFAUNDLER, *Lehrbuch der Physik*, t. III, p. 344 (8^e édit.).

(*) THOMSEN, *Thermochem. Untersuchungen*, t. I, p. 294.

9^e Acide sulfurique.

En étendant ces recherches à l'acide sulfurique, nous avons constaté que la vitesse de la réaction est, avec cet acide, d'une lenteur telle qu'il n'est guère possible de la mesurer avec quelque exactitude pour des concentrations correspondant à HCl à 5 % ou HCl à 10 %. Nous avons donc limité notre examen à un acide à 20,14 %, équivalant à HCl à 15 %. De plus, le zinc non enduit au préalable d'une couche d'un métal étranger donne une période d'induction qui peut durer plusieurs heures. Pour ce motif, nous avons opéré, comme dans le paragraphe précédent, en couvrant la surface du zinc d'une mince couche de plomb, en la touchant un instant à l'aide d'un pinceau imbibé d'une solution étendue d'acétate de plomb.

La température était à 56° et le volume d'acide mesuré pour donner 500 centimètres cubes d'hydrogène. Les résultats sont donc à comparer avec ceux que donne le zinc plombé employé précédemment.

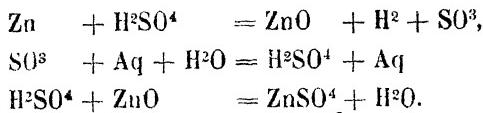
Hydrogène dégagé.	Vitesse.	Hydrogène dégagé.	Vitesse. ²
0 . . .	»	250 . . .	0,030
25 . . .	0,090	275 . . .	0,024
50 . . .	0,045	300 . . .	0,019
75 . . .	0,053	325 . . .	0,017
100 . . .	0,057	350 . . .	0,014
125 . . .	0,057	375 . . .	0,012
150 . . .	0,058	400 . . .	0,010
175 . . .	0,053	425 . . .	»
200 . . .	0,047	475 . . .	»
225 . . .	0,039	500 . . .	Fin.

L'allure du phénomène reste la même, mais la vitesse de la réaction est environ vingt-sept fois plus faible que celle de l'acide chlorhydrique.

Cette différence énorme donne à penser que la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique se fait par un autre procédé que dans les acides halogènes. Peut-être bien l'affinité chimique n'entre-t-elle plus comme facteur actif ici, et la formation du sulfate de zinc est-

elle abandonnée à l'électrolyse seule; tandis que, pour les acides halogénés, l'affinité des halogènes pour le métal exerce une action prépondérante.

S'il en est bien ainsi, le sulfate de zinc résulterait plutôt, comme nous l'avons dit au commencement de ce travail, de la réaction du ZnO formé d'abord par électrolyse avec H²SO⁴ selon :



Pour l'acide chlorhydrique, on pourrait avoir directement



10^e Quelques mots sur le plomb noir.

L'induction de l'action chimique paraissant provoquée surtout par le plomb, nous avons frotté vivement un cylindre de zinc distillé avec un barreau de plomb, à l'effet de nous assurer si les parcelles du métal mou dont on parvient à le couvrir agissaient comme le plomb noir formé pendant la dissolution du zinc plombé, ou déposé par l'action de l'acétate de plomb. Il n'en a rien été. Si, à la vérité, ce cylindre de zinc s'est dissous plus vite qu'un cylindre non frotté, il n'y avait pas de comparaison possible entre cette action et celle qui détermine le plomb noir. Il restait donc à savoir si vraiment le corps pulvérulent noir, produit pendant l'induction, est du plomb pur ou non. L'analyse valait la peine d'être faite, parce qu'on pouvait espérer trouver la raison des anomalies observées à l'occasion de la force électromotrice des couples Zn-Pb, Zn-Pt, etc.

Pour cela, nous avons chauffé le résidu noir, lavé et séché dans un courant d'hydrogène à 120°-150°, dans un courant d'air. L'oxydation se fait avec la plus grande facilité et fournit déjà de la litharge vers 300°.

Voici les documents de l'analyse :

Poids de la substance sèche	0,8168
Poids de la même oxydée	0,8800

Or, 0,8168 de plomb doivent donner théoriquement 0,8799 d'oxyde de plomb.

La litharge obtenue était complètement soluble dans les acides.

C'est donc bien du plomb pur (*). Alors la différence dans la force électromotrice provient-elle seulement de l'état de division du métal, ou peut-être cette poudre noire est-elle un état allotropique du plomb?

C'est là une question qui pourrait faire l'objet d'un travail spécial.

Il est à remarquer que si l'on étend, à l'aide d'une spatule, ce *plomb noir* sur du zinc pur, on *induit* celui-ci aussitôt. En outre, le mercure amalgame le plomb noir avec la plus grande facilité et le dissout. Ce fait contribuera peut-être à expliquer pourquoi le zinc amalgamé résiste à l'action des acides étendus. Il écartera l'explication de d'Almeida (**), d'après laquelle le zinc amalgamé serait aussi soluble que le zinc ordinaire, mais jouirait de la propriété de retenir une couche infiniment mince d'hydrogène qui romprait le contact du métal et de l'acide. On aurait ainsi la raison de l'amalgamation du zinc dans les piles.

(*) Bodwel a déjà analysé ce corps (*Jahresbericht fur Chemie*, 1861, p. 274); mais son produit provenait de zinc impur, car il y a trouvé du fer et du carbone. Il renfermait aussi PbSO_4 , provenant de la préparation, et même un sous-oxyde de plomb (?).

(**) *Jahresbericht fur Chemie*, etc.; 1861, p. 274.

Sur la vitesse de dissolution de quelques minéraux carbonatés dans les acides.

(Bulletin de la Société chimique de Paris, 1890, pp. 174-177.)

Les résultats obtenus par l'étude de la vitesse de dissolution du spath d'Islande dans les acides m'ont engagé à déterminer aussi la vitesse de dissolution d'autres carbonates. On pouvait espérer recueillir quelques renseignements nouveaux sur l'influence exercée par les propriétés physiques des carbonates et s'assurer si leur nature chimique entre comme facteur prépondérant, ou non, dans le phénomène de la dissolution.

Le nombre des carbonates qui se prêtent à des mesures de vitesse de dissolution précises n'est pas bien grand. En effet, pour obtenir des résultats comparables entre eux, il est indispensable d'opérer sur des cristaux définis, de grandes dimensions, et non sur des masses, plus ou moins compactes, formées par l'agglomération de petits cristaux diversement orientés. Les recherches entreprises sur le marbre m'ont montré, en effet (*), que des fragments taillés dans un même bloc ne se dissolvent pas également vite. Au contraire, le spath d'Islande, par suite, sans doute, de son homogénéité cristalline, fournit toujours les mêmes résultats dans des conditions égales de température et d'orientation des faces soumises à l'action des acides.

J'ai dû, par conséquent, borner mes recherches aux carbonates cristallisés *naturels* dont il m'a été possible de me procurer des

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (3), t. XIII, 1887.

échantillons convenables, savoir : l'*aragonite*, la *withérite*, la *dolomie*, la *smithsonite*, la *cérosite*, l'*azurite*. J'ai examiné aussi la malachite compacte dont j'avais un échantillon se distinguant par une grande homogénéité.

Je puis me dispenser de décrire la méthode employée dans ces mesures de vitesses de réaction ; je l'ai fait connaître à l'occasion de mes recherches sur la dissolution du spath d'Islande.

Voici, résumés en un tableau, les résultats obtenus en se servant soit d'une solution d'acide chlorhydrique à 10 %, soit d'une solution équivalente d'acide azotique.

La première partie du tableau se rapporte à la température de 15°; la seconde, moins complète, à la température de 55°. Le manque de matière première m'a empêché d'opérer, pour tous les carbonates, à une température différente de 15°.

Les nombres reproduits dans ces tableaux expriment le volume de CO₂ dégagé, dans l'unité de temps (1st) après des débits de 25 en 25 centimètres cubes de gaz, par centimètre carré de surface d'attaque. Ils sont la moyenne de trois à cinq séries d'observations suivant le cas.

CO ₂ .	Aragonite face gr'	Withérite	Cérosite face gr'	Azurite.	Dolomie	Smithsonite	Malachite
Température de 15°.							
25. . .	0,0452	0,122	0,072	0,0308	0,0024	0,0083	0,022
50. . .	0,0425	0,115	0,068	0,0293	0,0022	0,0077	0,021
75. . .	0,0398	0,113	0,064	0,0280	0,0021	0,0074	0,019
100. . .	0,0367	0,108	0,059	0,0258	0,0020	0,0068	0,018
125. . .	0,0344	0,102	0,056	0,0245	0,0018	0,0064	0,017
150. . .	0,0316	0,098	0,052	0,0230	0,0017	0,0058	0,016
175. . .	0,0288	0,088	0,048	0,0215	0,0016	0,0053	0,014
200. . .	0,0262	0,083	0,043	0,0202	0,0014	0,0047	0,012
225. . .	0,0235	0,078	0,040	0,0185	0,0013	0,0040	0,011
250. . .	0,0210	0,072	0,038	0,0170	0,0012	0,0040	0,007

CO ₂ .	Aragonite face φ' .	Witherite	Cérasite face φ' .	Azurite	Péromie.	Smithsonite.	Malachite
Température de 35°.							
25 . .	»	0,406	»	0,0620	0,0046	0,0142	0,037
30 . .	»	0,380	»	0,0582	0,0044	0,0135	0,035
35 . .	»	0,352	»	0,0552	0,0041	0,0124	0,033
400 . .	»	0,326	»	0,0514	0,0038	0,0116	0,031
125 . .	»	0,297	»	0,0480	0,0035	0,0110	0,027
150 . .	»	0,274	»	0,0445	0,0033	0,0103	0,026
175 . .	»	0,246	»	0,0412	0,0030	0,0090	0,023
200 . .	»	0,223	»	0,0370	0,0027	0,0080	0,021
225 . .	»	0,196	»	0,0310	0,0024	0,0072	0,019
250 . .	»	0,168	»	0,0275	0,0022	0,0064	0,097

Conclusions. — 1^o Tous ces carbonates se dissolvent également vite dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique (*). S'il est permis de généraliser cette remarque, on dira que, comme pour le marbre et le spath d'Islande, la vitesse de dissolution est indépendante de la nature chimique des acides monobasiques inorganiques; ou bien encore la vitesse de dissolution est une grandeur constante pour chaque espèce de carbonate. Le phénomène paraît donc dépendre surtout des facteurs *physiques* et non *chimiques*.

2^o La vitesse de dissolution augmente rapidement avec la température, mais d'une manière inégale d'un carbonate à un autre. Si l'on adopte une *formule exponentielle* pour exprimer la relation de la vitesse avec la température, comme je l'ai démontré pour le spath, on calcule aisément les valeurs de x satisfaisant l'équation :

$$v_{35} = v_{45} \times 2^{\frac{35-45}{x}}.$$

(*) La cérasite n'a été soumise qu'à l'action de l'acide azotique.

On trouve :

Carbonates	Valeurs de x .
Withérite	1,15
Azurite	1,98
Dolomie	2,13
Smithsonite	2,53
Malachite	2,67

Ce tableau démontre l'inégale influence de la température sur la vitesse de dissolution; x entrant comme *diviseur* dans la formule précédente, on voit que l'influence est le plus grande pour la withérite et le plus faible pour la malachite.

5° Il résulte de là qu'une comparaison des vitesses de dissolution des carbonates, à une température donnée, ne peut fournir de résultat d'une valeur scientifique générale. Cependant on peut, à simple titre de renseignement, comparer les vitesses mentionnées dans le premier tableau pour la température de 15° avec celle du spath pour la même température. On obtient alors le tableau suivant, dans lequel la vitesse pour le spath est représentée par l'unité.

Carbonates	Vitesses comparées à celle du spath.
Withérite	1,284
Cérisite	0,757
Aragonite	0,476
Azurite	0,334
Malachite	0,231
Smithsonite	0,087
Dolomie	0,025

Les différences de vitesses sont considérables : la dolomie, par exemple, se dissout quarante fois plus lentement que le spath.

Il est évident qu'on ne peut chercher la cause de ce phénomène dans la nature *chimique* seule des carbonates. On est en présence d'une action compliquée dont les éléments nous sont absolument inconnus.

4° Si l'on trace les courbes des vitesses de dissolution des car-

bonates en prenant comme ordonnées les vitesses et comme abscisses les degrés de concentration de l'acide, on constate que l'on obtient très sensiblement *des droites*. La vitesse est donc inversement proportionnelle à la concentration de l'acide, ainsi que je l'ai trouvé pour le spath et pour le marbre.

Cependant le point de rencontre de la *courbe* avec l'axe des abscisses ne se trouve pas au point donnant la concentration zéro, mais il tombe d'autant plus *en deçà* qu'on a affaire à un carbonate se dissolvant plus lentement. Il y a donc pour chaque corps une concentration à partir de laquelle la dissolution ne se fait plus proportionnellement à celle-ci; on doit même dire plus : pour une concentration d'acide suffisamment réduite, la dissolution paraît *pratiquement nulle*.

Ce fait me paraît avoir une certaine importance, parce qu'il tend à montrer que les carbonates naturels ne se laissent entamer régulièrement que si l'acide agit *par sa masse*.

Sur la vitesse de dissolution du spath d'Islande dans l'acide chlorhydrique.

(*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1890, p. 177-184.)

J'ai déterminé, il y a quelques années (*), la vitesse de dissolution du spath d'Islande dans un certain nombre d'acides. J'ai reconnu, comme Boguski l'avait déjà fait pour le marbre, que la vitesse est indépendante de la nature chimique des acides inorganiques dont les sels de calcium sont solubles et qu'elle est proportionnelle à la concentration des acides pour des températures basses; pour des températures plus élevées (55°), la vitesse diminue plus rapidement que la concentration.

En comparant, en outre, la vitesse de dissolution de sections taillées perpendiculairement à l'axe optique, ou parallèlement à celui-ci, j'ai trouvé que ces vitesses étaient, très approximativement, dans le rapport des indices de réfraction correspondant aux sections mentionnées.

Mon ami M. G. Césaro (**), bien connu par ses beaux travaux de cristallographie, a soumis mes résultats au calcul, en vue de les comparer avec ceux que Boguski avait obtenus pour le marbre, et surtout afin de vérifier si la proportionnalité observée entre les vitesses de réaction des sections perpendiculaires et parallèles à l'axe optique et l'élasticité optique se maintient aussi pour les faces

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (3), t. XIV, 1887.

(**) *Ann. de chim. et de phys.* (6), t. XVII, pp. 5 et 37, 1889.

de clivage comparées avec l'une des deux autres sections. L'accord entre les résultats de mes mesures et ceux du calcul est aussi complet que possible.

A l'époque où j'ai fait mes expériences, je n'avais pas pensé à comparer la vitesse de dissolution des faces de clivage avec la vitesse des autres faces, parce que je ne connaissais pas la valeur de l'élasticité optique pour les diverses directions du spath. Le calcul de M. Césaro, fait après mes observations, augmente de beaucoup la probabilité de leur exactitude.

La formule donnée par M. Césaro pour exprimer la vitesse de réaction v d'une section quelconque d'un cristal de spath est :

$$v = \sqrt{a^2 \sin^2 \varphi + c^2 \cos^2 \varphi},$$

et l'on a, pour le spath, a (ou l'élasticité minima) = 0,60294 et c (ou l'élasticité maxima) = 0,6728; φ est l'angle que fait une face avec l'axe optique. Si le clivage est pris pour face d'attaque, on a $\varphi = 44^\circ 56' 54''$.

M. Césaro a calculé, à l'aide de ces données, la vitesse v pour la face d'attaque b' tangente aux arêtes culminantes du rhomboèdre de clivage. Dans ce cas, $\varphi = 26^\circ 15' 14''$, et $v = n \times 1,09416$. Il est intéressant de vérifier si l'expérience et la théorie sont aussi d'accord pour cette direction.

M. Césaro fait remarquer, en outre, au sujet des relations de la vitesse de réaction avec la température, que mes observations paraissent s'exprimer plus exactement par une formule parabolique telle que

$$v = u(0,001T^2 + 0,775),$$

que par l'exponentielle :

$$v = u \cdot 2^{\frac{T-45}{20}},$$

que j'avais proposée.

En effet, la formule parabolique donne :

Pour T = 15	$v_{15} = u$
» T = 35	$v_{35} = 2u$
» T = 55	$v_{55} = 3,8u$

puis :

$$\frac{u_{35}}{u_{25}} = 2 \quad \text{et} \quad \frac{u_{75}}{u_{25}} = 1,90,$$

or j'avais trouvé pour ces rapports : 2,05 et 1,90, ce qui est, comme le fait remarquer M. Césaro, une concordance absolue. Toutefois M. Césaro pense que la formule exponentielle est plus probable, surtout parce que la formule parabolique admet un *minimum* de vitesse pour une température donnée, tandis qu'il semble, *a priori*, que la vitesse doive décroître indéfiniment avec T. Pour résoudre la question, il suffirait de faire quelques mesures de vitesse de réaction à des températures intermédiaires, notamment à des températures inférieures à 15°. En effet, à 0°, la vitesse moyenne serait $v = \frac{u}{20,75} = 0,5946 u$ d'après la formule exponentielle, tandis que la formule parabolique demanderait $v_0 = 0,775 u$. La différence est assez grande pour ne pas échapper à l'observation.

Devant les résultats du calcul de M. Césaro, j'ai cru utile de compléter mon premier travail.

J'ai pu constater qu'effectivement la vitesse de la dissolution est liée à l'élasticité de la face d'attaque, quelle que soit sa direction autour de l'axe optique du cristal, et, qu'en outre, la vitesse varie avec la température suivant une exponentielle, ainsi que je l'avais annoncé dans un premier travail (*). Enfin, en perfectionnant la méthode suivie pour mesurer les vitesses de dissolution, j'ai constaté qu'un terme de l'équation exponentielle figurant dans mon premier travail devait être changé; on doit écrire :

$$v = u \cdot 2^{\frac{t-15}{27}} \quad \text{au lieu de} \quad v = u \cdot 2^{\frac{t-15}{20}}.$$

Il est clair que ce changement n'altère pas les rapports de vitesse relative à des faces diverses, car le coefficient exponentiel disparaît dans le rapport des vitesses pour une même température.

Avant de reproduire les résultats numériques nouveaux, je ferai connaître, en abrégé, le perfectionnement que j'ai cru devoir apporter à la méthode pour éliminer deux causes d'erreur.

(*) *Loc. cit.*

Dans mes premières recherches, la vitesse de dissolution du spath était déduite du temps nécessaire au dégagement de 25 centimètres cubes de CO₂. La surface d'attaque restait constante, parce que l'on soustrayait à l'action de l'acide cinq des six faces du parallélépipède de spath, en les enduisant de cire : la sixième face se dissout alors parallèlement à elle-même si la réaction ne dure pas très longtemps.

On employait une solution d'acide (HCl, HAzo⁵, HClO⁴, etc.) à 10 % en quantité justement nécessaire pour fournir 500 centimètres cubes de CO₂ à 0° et sous 760 millimètres de pression. On avait, de cette façon, par définition, le dernier point de la courbe des réactions.

L'anhydride carbonique produit par l'action de l'acide était reçu dans une cloche graduée, placée dans une petite cuve à eau. Pour éviter, autant que possible, la dissolution de CO₂ dans l'eau de la cuve, on saturait celle-ci par un courant de CO₂. Comme on était obligé de suspendre ce courant pendant les lectures des volumes de CO₂ recueillis dans la cloche graduée, il se produisait une désaturation de l'eau qui se traduisait inévitablement par une perte du CO₂ à mesurer. Cet inconvénient se faisait sentir d'autant plus que l'opération durait plus longtemps, c'est-à-dire que l'on opérait à des températures plus basses. Il n'est donc pas étonnant que le rapport $\frac{u_{35}}{u_{15}}$ ait été trouvé un peu plus grand que le rapport $\frac{u_{35}}{u_{30}}$.

Pour éliminer cette cause d'erreur, j'ai interposé, entre le vase où se faisait l'attaque du spath par l'acide et la cuve pneumatique, un tube en verre haut de 1^m20 et large de 0^m05, placé verticalement. L'anhydride carbonique était amené dans le bas du tube, il déplaçait devant lui l'air du tube, et celui-ci, pris à la partie supérieure du même tube, était conduit dans la cloche graduée. Les dimensions ont été choisies de manière que, malgré la diffusion de CO₂ et de l'air, il n'entrât pas de CO₂ dans la cloche. Dans ces conditions, il n'y avait plus lieu de saturer l'eau de la cuve au moyen de CO₂. Pour plus de précautions encore, on cessait de noter les volumes de gaz recueilli après un débit de 500 centimètres cubes et non jusqu'à épuisement complet de la réaction (*).

(*) Le tube vertical ayant une capacité de 900 centimètres cubes, on ne recevait donc qu'environ le tiers de son contenu dans la cloche.

Un essai à l'eau de baryte a démontré qu'en effet il ne passe pas d'anhydride carbonique dans la cloche.

Un autre cause d'erreur se trouve dans l'impossibilité de maintenir la température constante pendant la durée de la réaction. La chaleur de la réaction est, en effet, une cause interne de l'élévation de la température d'autant plus sensible que la réaction est plus vive, c'est-à-dire qu'on opère à une température plus élevée. Malgré l'emploi d'un large bain d'eau à température constante, on ne peut empêcher la température de l'acide de s'élever.

Puisqu'on ne peut éliminer cette cause d'erreur, on se trouve obligé de noter les variations de la température pendant toute la durée des mesures et de rapporter, par le calcul (méthode des approximations successives), les vitesses observées à une température constante (*).

Pour le reste, j'ai opéré comme précédemment; je puis donc me dispenser d'entrer dans d'autres détails et me borner à reproduire les vitesses de la réaction après des débits successifs de 25 centimètres cubes de gaz carbonique.

Les nombres du tableau suivant expriment le volume de CO_2

Après débit de CO_2 en centimètres cubes.	FACES DE GIVAGE.		
	15°.	35°.	55°.
0	»	»	»
25	0,095	0,251	0,565
50	0,088	0,236	0,532
75	0,085	0,220	0,500
100	0,079	0,206	0,467
125	0,074	0,192	0,437
150	0,066	0,178	0,404
175	0,063	0,162	0,372
200	0,057	0,147	0,340
225	0,052	0,132	0,308
250	0,045	0,116	0,276
275	0,040	0,102	0,244
300	0,035	0,087	0,212

(*) C'est à cette cause d'erreur que l'on doit attribuer les nombres trop grands trouvés dans mes premières recherches. J'attribuais en effet à t^o la vitesse appartenant à $t^o + n$.

dégagé par seconde et par centimètre carré de la face d'attaque du spath, dans un volume d'acide chlorhydrique à 10 %, mesuré pour fournir 500 centimètres cubes de gaz à 0°.

Ils sont la moyenne de cinq séries d'observations.

Voyons comment la vitesse de réaction se relie à la température.

Posons *a priori* la relation :

$$v = u \cdot 2^{\frac{T-15}{x}},$$

nous pourrons déterminer x en faisant, d'après le tableau précédent,

$$v = 0,251; \quad u = 0,095 \quad \text{et} \quad T = 35.$$

On a alors

$$0,251 = 0,095 \times 2^{\frac{35-15}{x}} \quad \text{d'où} \quad x = 14,27.$$

La formule

$$v = u \cdot 2^{\frac{T-15}{14,27}}$$

nous donnera alors la vitesse v pour une température quelconque T en fonction de la vitesse à 15°. Pour s'assurer de la valeur de la formule, il suffira de calculer v pour quelques températures et de voir, par l'expérience, si l'observation est d'accord avec le calcul.

J'ai choisi les températures 0°, 26°, 42° et 45°. On ne peut opérer au delà de 55°; nous verrons bientôt pourquoi.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

T.	v calculé.	v observé.
0	0,146	0,14
15	0,095	0,095 *
26	0,162	0,162
35	0,251	0,251 *
42	0,352	0,357
45	0,408	0,441
55	0,663	0,565

Les nombres marqués d'un astérisque ne doivent pas être compris dans la comparaison, puisqu'ils ont servi à l'établissement de

la formule exponentielle. On voit que pour les autres températures la concordance entre le calcul et l'observation est complète, excepté pour la température de 55°. La raison de cet écart doit être cherchée dans l'impétuosité même de la réaction : les bulles de CO₂ sont très grosses et le liquide acide agit alors moins énergiquement, comme je l'ai fait voir dans un travail précédent, que s'il se trouve réparti sur les surfaces à forte courbure des petites bulles (*).

On doit donc considérer l'équation exponentielle comme vérifiée entre les limites de température 0° et 45°.

Voyons maintenant comment varie la vitesse de réaction pour des faces d'attaque parallèles ou perpendiculaires à l'axe.

Les résultats sont reproduits dans le tableau suivant :

VOLUMES de CO ₂ en centimètres cubes.	Section parallèle à l'axe. — Observe.	Section parallèle au clivage.		Section perpendiculaire à l'axe.	
		Observé.	Calculé	Observé.	Calculé.
25	0,092	0,095	0,098	0,105	0,103
50	0,086	0,088	0,093	0,098	0,096
75	0,082	0,085	0,090	0,092	0,091
100	0,074	0,079	0,078	0,085	0,082
125	0,069	0,074	0,073	0,078	0,077
150	0,064	0,066	0,068	0,074	0,071
175	0,060	0,063	0,063	0,067	0,067
200	0,053	0,057	0,056	0,060	0,059
225	0,048	0,052	0,051	0,056	0,053
250	0,044	0,045	0,046	0,052	0,049
275	0,038	0,040	0,040	0,045	0,042
300	0,034	0,035	0,037	0,036	0,038

(*) On ne peut pas attribuer la vitesse trop faible observée à 55° à un entraînement de l'acide chlorhydrique, car je me suis assuré que le gaz dégagé ne renferme pas trace de HCl.

J'ai fait figurer aussi, à fin de comparaison, les valeurs calculées d'après la formule de M. Césaro, en prenant pour terme de comparaison la vitesse pour la section parallèle à l'axe. Le tout se rapporte à la température de 15°.

La concordance est aussi satisfaisante qu'on peut le désirer. Il paraît par conséquent établi que l'élasticité du spath intervient comme facteur dans la vitesse de dissolution.

J'ajouterais encore qu'il résulte des calculs de M. Césaro (*l. c.*, p. 55) « que l'élasticité développée par l'action de l'acide est celle qui correspond, dans l'ellipsoïde d'élasticité, au rayon perpendiculaire à la face d'attaque ; en d'autres termes, les vibrations qui constituent l'action de l'attaque s'exécutent *normalement* au plan d'attaque ».

Enfin, si l'on détermine la vitesse de la réaction pour une section tangente à l'arête obtuse b_1 du spath, on trouve à 15° :

CO ₂ .	VITESSE		CO ₂ .	VITESSE	
	observée.	calculée.		observée.	calculée.
25 . . .	0,108	0,100	175 . . .	0,064	0,066
30 . . .	0,093	0,094	200 . . .	0,058	0,058
75 . . .	0,088	0,090	225 . . .	0,051	0,052
100 . . .	0,082	0,081	250 . . .	0,046	0,048
125 . . .	0,076	0,075	275 . . .	0,039	0,041
150 . . .	0,070	0,070	300 . . .	0,033	0,037

On voit qu'il y a concordance, ici aussi, entre les mesures et les résultats du calcul.

J'ai essayé aussi de terminer la vitesse de réaction d'une section taillée tangentiellement à l'arête aiguë du solide de clivage. Les résultats sont inutilisables parce que, chose curieuse, la dissolution se fait, pour cette section, d'une manière irrégulière.

Les *bords* de la section se dissolvent plus vite et l'on finit par

obtenir, en place du plan primitif, un solide à cinq faces. D'après l'inclinaison des faces nouvelles, on serait presque disposé à conclure à la reconstitution du solide de clivage.

En résumé, ces recherches montrent que la vitesse de dissolution du spath dans un acide ne dépend pas seulement de la nature chimique du minéral, mais qu'elle est aussi une fonction simple de l'*elasticité* et qu'elle varie avec la température suivant une exponentielle.

IV

TRAVAUX
SUR LA COLORATION ET LA TRANSPARENCE
DES EAUX, DES SOLUTIONS,
DES ALCOOLS, ETC., ET SUR L'ORIGINE
DU BLEU DU CIEL

La couleur des eaux.

(*Bulletin de l'Academie royale des Sciences de Belgique*, 3^e sér., t. V, pp. 55-84, 1883.)

Vue sous une épaisseur relativement faible, l'eau limpide paraît absolument incolore. Les manipulations auxquelles on soumet journalement ce liquide, tant pour les usages industriels que pour les besoins domestiques, n'ont presque jamais fourni l'occasion d'observer des couches épaisses d'eau; aussi la croyance à l'absence complète de toute couleur de l'eau a-t-elle été générale de tout temps. Les anciens s'expliquaient même la transparence de certains corps en admettant qu'ils participaient de la nature de l'eau. Ne disons-nous pas encore aujourd'hui d'un diamant qu'il *a une belle eau* pour marquer sa parfaite transparence et tout à la fois son absence de couleur propre?

Mais si, au lieu de considérer l'infime volume d'eau que nous pouvons manipuler, nous observons les masses imposantes de la nature, les mers, les lacs et même les fleuves, nous arrivons à un résultat tout autre.

Non seulement l'eau nous paraît alors colorée, mais sa couleur est variée et les nuances qu'elle présente sont de la plus riche diversité. La Méditerranée est du plus bel indigo, l'Océan est bleu céleste, le lac de Genève est célèbre par la beauté et la transparence de ses eaux d'azur; le lac de Constance et le Rhin qui s'en écoule, le lac de Zurich et le lac de Lucerne ont des eaux tout aussi transparentes, mais plus vertes que bleues, et le petit Kloenthaler See, près de Glaris, se distingue à peine des prairies qui l'entourent, tant ses eaux ont la couleur de l'herbe qui le borde. Enfin, il est des eaux

plus foncées; je citerai seulement le lac de Staffel, près de Murnau, au pied des Alpes bavaroises, qui, le jour où je l'ai vu, était complètement noir, bien que ses eaux parussent cependant limpides sous faible épaisseur.

Ce spectacle si différent et si varié fait naître une double question. Notre croyance à l'absence de coloration de l'eau pure est-elle fondée? Ne serait-elle pas simplement le résultat erroné, comme tant d'autres d'ailleurs, d'un jugement porté à la suite d'une enquête incomplète? Et si vraiment l'eau est colorée, quelle est sa couleur propre? Est-ce le bleu, le vert, ou le jaune? En un mot, d'où vient la diversité de teinte des eaux naturelles? *

La solution de ces questions a exercé depuis longtemps la sagacité d'un grand nombre de savants sans qu'on puisse dire cependant que le problème soit complètement résolu. Il suffit de passer en revue les divers travaux exécutés sur cette matière, dans ces derniers temps seulement, pour s'assurer qu'on n'est pas encore unanime sur le point de savoir si l'eau est incolore ou non et même que l'on possède des données bien vagues sur le motif de la variété de couleur des eaux naturelles.

Dans ses études sur les glaciers du nord et du centre de l'Europe, M. Durocher (*) a émis l'opinion assez étrange que la couleur bleue des eaux aurait une origine glaciérique.

D'après lui, ce caractère serait tellement propre aux eaux qui s'écoulent des champs de neige et des glaciers « qu'il peut servir à reconnaître d'où l'eau vient ». Si la couleur de l'eau pure est vraiment le bleu, le remplacement de cette couleur par des teintes grises ou verdâtres tiendrait, dans beaucoup de cas, à des substances organiques, principalement végétales plutôt qu'à des matières animales.

Cette opinion, sur laquelle M. Durocher s'explique du reste trop sommairement, a été combattue par M. Martins (**). Pour ce dernier, les teintes des eaux seraient indépendantes de leur origine glaciérique. Il cite, comme preuve à l'appui de sa manière de voir, le lac de Lioson, dans le canton de Vaud, alimenté par les neiges de la Tête de Moine, qui est du plus beau bleu d'azur, alors que le Bachalp

(*) *Comptes rendus*, t. XXIV, p. 444, 1847.

(**) *Id.*, t. XXIV, p. 545.

See, situé à 2,275 mètres d'altitude et alimenté par les eaux des neiges du Faulhorn, est d'un vert jaunâtre. De plus, tandis que le lac de Brienz est d'un vert jaunâtre, le lac le Thun, qui en reçoit cependant ses eaux à travers l'isthme à Interlaken, est d'une couleur bleue qui égale quelquefois celle du lac de Genève. MM. Durocher et Martins n'ont exprimé que des opinions; des faits nouveaux, pouvant contribuer à la solution de la question qui nous occupe, font totalement défaut dans leurs écrits. Aussi ne m'arrêterai-je pas davantage devant cette discussion.

Bunsen (*) est le premier, je pense, qui ait nié, en connaissance de cause, l'absence de couleur de l'eau. Frappé de la teinte bleu verdâtre de l'eau chaude des geysers d'Islande, il remplit d'eau pure un tube en verre de 2 mètres de long et noir ci intérieurement; il put voir celle-ci d'un bleu tendre sous cette épaisseur. D'après lui, le bleu serait la couleur propre de l'eau; les teintes autres que le bleu proviendraient de matières étrangères ou de la réflexion de la lumière sur un fond coloré plus ou moins foncé.

Bunsen ne s'explique pas davantage sur la manière d'agir de ces matières étrangères pour changer la couleur bleue de l'eau. Il ne dit rien non plus de leur nature. Nous verrons cependant que ceci a son importance.

Environ vingt années après le travail de Bunsen, Tyndall, Soret et Hagenbach ont repris cette question. Le premier de ces physiciens avait montré par ses célèbres et brillantes expériences sur la couleur du ciel et la polarisation de l'atmosphère (**) que le bleu du firmament n'appartenait pas essentiellement aux gaz composant l'atmosphère, ou tout au moins à l'un d'eux, comme on l'a cru parfois, mais qu'il avait une origine tout autre. Le bleu du ciel, loin d'être dû à un phénomène d'absorption, est le résultat de la réflexion de la lumière solaire sur des particules parfaitement incolores. La petiteesse des dimensions est seule nécessaire à la production de la couleur bleue. Tyndall s'est assuré, en effet, par l'expérience, que de toutes les ondes composant la lumière du soleil, les plus petites, c'est-à-dire celles qui correspondent au bleu, sont aussi celles que réfléchissent le mieux les particules les plus petites. Une confir-

(*) *Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, etc.*, t. I, p. 4236, 1847-1848.

(**) *Archives des sciences physiques et naturelles*, t. XXXIV, p. 168. Genève, 1869.

mation réelle de cette interprétation a été trouvée dans la polarisation de l'atmosphère ; car tout rayon de lumière ordinaire, réfléchi par un corps transparent sous une certaine incidence, est polarisé. Le maximum de la polarisation de l'atmosphère se trouve dans une direction perpendiculaire à celle du soleil. Quant à la question de savoir quelle est la substance transparente formant ces myriades de miroirs minuscules dans l'atmosphère, Tyndall croit pouvoir répondre qu'elle n'est autre que la vapeur d'eau à un état extrême de division. Il la désigne par les mots *nuage naissant*. Si les dimensions des globules de vapeur sont plus grandes, les ondes plus longues de la lumière solaire seront réfléchies conjointement avec les ondes courtes, et le ciel prendra un aspect de plus en plus blanc.

Lorsque ces résultats intéressants furent connus, Soret (*) se demanda si la couleur bleue des eaux du lac de Genève n'aurait pas une origine analogue à celle du bleu du ciel. Il suffisait, pour s'en assurer, de vérifier si la lumière des eaux était polarisée. En regardant à l'intérieur du lac à l'aide d'un tube fermé par une glace et muni d'un Nicol oculaire, Soret constata, en effet, que l'eau émet de la lumière polarisée dans la direction perpendiculaire aux rayons solaires réfractés. L'analogie des observations de Tyndall et de Soret est telle que l'on peut admettre, dans l'eau, la présence de particules transparentes, très tenues, auxquelles l'origine de la couleur bleue pourrait être attribuée.

Hagenbach (**) a, de son côté, répété ces expériences sur le lac de Lucerne ; elles se sont pleinement confirmées. L'année suivante, Tyndall lui-même (***) a examiné de l'eau de la Méditerranée et de l'eau du lac de Genève qui lui avaient été envoyées à Londres. Un faisceau lumineux qui les traversait était bleu, et cette lumière était polarisée ; ces eaux ne sont, par conséquent, pas optiquement vides.

Enfin, je mentionnerai encore que A. Hayes (iv) s'est donné la peine de vérifier si les eaux du lac de Genève renfermaient une substance colorante bleue. Il a essayé de la fixer à l'aide d'acétate de

(*) Sur la polarisation de la lumière bleue de l'eau. (*Ann. de chim. et de phys.* [4], t. XVII, p. 517, 1869.)

(**) *Ann. de chim. et de phys.* [4], t. XX, 225, 1870

(***) *Naturforsch. Ber.*, t. IV, p. 1, 1871.

(iv) *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, etc.*, p. 1378, 1870

plomb basique et de savon. Ses résultats ont été négatifs. M. Hayes pense donc que c'est surtout à la réflexion et à la réfraction que serait due la couleur de ces eaux.

Ces dernières expériences paraissent établir d'une manière certaine que l'eau serait, par elle-même, incolore, contrairement à l'opinion de Bunsen ; cependant, je le dirai dès maintenant, rien n'est moins établi. M. Soret (*) nous le dit lui-même : « Par un temps couvert, je n'ai pas obtenu de trace de polarisation, et cependant alors le lac est encore bleu. » Ceci ne suffit-il pas à prouver que la réflexion n'est pas la seule cause de la couleur des eaux ? Il y a plus. Si le bleu de l'eau avait complètement la même origine que le bleu du ciel, la lumière transmise par l'eau devrait être d'un rouge cramoisi au moins aussi intense que celui qui enflamme les sommets des hautes montagnes ou les nuages épars que les rayons du soleil levant ou du soleil couchant rencontrent sur leur route. Il n'en est rien cependant ; M. Tyndall (**) le dit lui-même. Enfin, le Père Secchi (***) nous a fait connaître le spectre d'absorption de l'eau de mer ; *le rouge et le jaune y sont effectivement défaut*. Il est du reste bien connu des personnes qui ont eu l'occasion de faire une descente en mer dans un scaphandre ou qui ont visité les grottes taillées, en Suisse, dans la glace du glacier du Rhône ou de Grindelwald, que la lumière a un ton bleu ; le rouge y est si faible que les figures prennent un aspect livide.

Ces faits montrent, je crois, que cette question manque de solution définitive ; il me sera permis maintenant de toucher rapidement encore la seconde partie de cette revue ; elle se rapporte aux explications données de la diversité des couleurs des eaux naturelles.

* D'après Arago (iv), l'eau posséderait deux sortes de couleurs : « une certaine couleur transmise et une couleur réfléchie totalement différente de la première ». L'eau paraîtrait bleue par réflexion et sa couleur transmise serait verte. Il est inutile de dire que cette supposition est fausse ; Arago s'en sert cependant pour expliquer les variations de couleur de l'eau dans une mer peu profonde à fond de .

(*) *Loc. cit.*

(**) *Naturforscher*, t. IV, p. 1, 1871.

(***) *Id*, t. I, p. 449, 1868

(iv) *Comptes rendus*, t. VII, p. 219.

sable blanc. Là où la mer est assez profonde, la lumière se réfléchit sur l'eau et paraît bleue, mais si la mer n'a pas assez de profondeur, le sable du fond, éclairé, ne reçoit la lumière qu'à travers une couche d'eau ; elle lui arrive donc déjà verte ; en revenant du sable à l'air, la teinte verte se fonce quelquefois assez fortement pour prédominer, à la sortie, sur le bleu. « Voilà peut-être, dit Arago, tout le secret de ces nuances qui, pour le navigateur expérimenté, sont, dans un temps calme, l'indice certain et précieux des hauts-fonds. » Nous ne devons pas nous étonner de voir cette explication en défaut dès que l'on abandonne les parages pour lesquels Arago l'avait conçue ; les lacs de la Suisse sont verts ou bleus indépendamment de la profondeur. Ici Arago propose, comme explication, une opinion de H. Davy, qui admettait que si la teinte d'un lac passe du bleu au vert, c'est que ses eaux se sont imprégnées de matières végétales. M. Durocher, de son côté, fait une supposition plus simple encore (*) : il dit que « la teinte bleue naturelle de l'eau pure peut être modifiée et passer au vert par le mélange de substances colorées ». Ce sont là de pures affirmations ; elles manquent de fondement positif, et nous ne nous y arrêterons pas.

En 1848, H. Sainte-Claire-Deville (**) a analysé un assez grand nombre d'eaux naturelles et il a observé que les eaux bleues des lacs de la Suisse et du Jura donnaient des résidus colorés d'une manière insensible, tandis que les eaux vertes, celles du Doubs et du Rhin, donnaient une quantité de matière organique assez forte, de manière que les sels solubles devenaient jaunes après l'évaporation. D'après cela, les eaux vertes et *a fortiori* les eaux jaunes ou brunes devraient, d'après lui, leur coloration à la présence d'une petite quantité de limon jaune. Si, en effet, l'eau pure est bleue, il suffira d'une faible quantité de matière jaune pour faire virer cette couleur au vert et même au jaune. On retrouve la même idée dans un travail publié assez longtemps après par M. Wittstein (***) sur la couleur des eaux. Ce chimiste avait analysé les eaux de plusieurs rivières, ruisseaux ou lacs de la Bavière et cru constater qu'effectivement les eaux brunes ou jaunes renfermaient plus de matières organiques que les eaux vertes ; de plus, elles étaient

(*) *Comptes rendus*, t. XXIV, p. 953.

(**) *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XXIII, p. 32, 1848.

(***) *Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie*, t. X, p. 342, 1861.

moins dures que ces dernières. Il s'explique alors la variété des nuances des eaux naturelles en admettant en premier lieu, avec Bunsen, que l'eau pure a une couleur bleue, ensuite que *les substances minérales contenues dans l'eau* sont sans influence sur sa couleur et enfin que les diverses couleurs des eaux proviendraient plutôt des matières organiques dissoutes.

Ces matières organiques, naturellement colorées en brun et de nature des acides humiques, seraient tenues en dissolution grâce à la présence dans l'eau d'une quantité suffisante de matières alcalines. D'après cela, une eau renfermant peu de matière organique aurait une couleur s'écartant faiblement du bleu ; si la matière organique est plus abondante, la couleur bleue passerait successivement au vert, puis au jaune, au brun et enfin au noir.

Il importe d'examiner la valeur de cette explication. A première vue, elle paraît irréprochable puisqu'elle semble s'appuyer sur des faits positifs, mais il est aisé de se convaincre qu'elle ne découle pas nécessairement des résultats des analyses ; elle est, en conséquence, sans fondement certain et ne résout pas le problème proposé.

Je ne m'arrêterai pas à la question de savoir si la matière organique est déjà brune lorsqu'elle se trouve en solution dans l'eau, ou si elle ne devient pas telle et même noire par l'évaporation. D'après l'allure de l'évaporation décrite par Wittstein lui-même, il paraîtrait plutôt que la couleur foncée serait due à l'action de la chaleur (*). Mais cette discussion serait oiseuse. Bornons-nous à reprendre les résultats des analyses.

1^e *Eaux brunes* (sur 1,000 grammes).

	Ily.	Regen	Rachels- see.	Ohe.	Stecken- bach.	Höhen- brümfiltz.
Matières organiques (**).	8 0378	0,0214	0,0433	0,1114	0,0550	0,0507
KOH + NaOH . . .	0,0101	0,0134	0,0184	0,0128	0,0095	0,0078
Rapport des matières orga- niques aux alcalis	3,74	1,39	2,33	9,00	3,68	6,50

(*) Voir *loc. cit.*, pp 350 et 352. Les progrès de l'évaporation déterminent la formation de flocons bruns insolubles qui vont se fonçant. Si la chaleur modifie la solubilité de la matière organique elle peut aussi en changer la couleur.

(**) Wittstein donne la somme des matières organiques et de CO₂ dans ses tableaux ; j'ai soustrait la quantité de CO₂ en la calculant au moyen du poids de chaux mentionné dans les analyses ; les nombres représentant les matières organiques sont donc encore certainement trop forts.

2^o *Eaux vert bleuâtre.*

	Isar.	de Brunnthal	Source
Matières organiques	0,0396	0,0636	
Alcalis	0,0098	0,0047	
Rapport	4,04	13,86	

Ces nombres montrent, à l'évidence, que la couleur des eaux n'est en rapport direct ni avec la quantité de matières organiques, ni avec la quantité d'alcali. L'Isar, "verte, renferme plus de matières organiques que quatre des eaux brunes et à la fois plus d'alcalis que deux d'entre elles. Les eaux de la source de Brunnthal conduisent à un résultat analogue. D'ailleurs on remarquera aussi que Wittstein n'a pas fait d'analyse d'une eau véritablement bleue : un point de comparaison réel fait donc défaut. Il y a plus encore. L'auteur, après avoir donné comme règle générale (p. 546) que les eaux bleu verdâtre sont dures, par suite de la petite quantité d'alcali qu'elles renferment, tandis que les eaux jaunes ou brunes sont douces, reconnaît que cette règle se vérifie seulement pour les eaux courantes, car les eaux du lac de Starnberg sont d'une douceur extraordinaire, quoique vertes. J'ajouterais que les eaux bleues du Rhône, à sa sortie du lac de Genève, sont également douces; le grand nombre de buanderies établies dans le courant du fleuve en sont un témoignage. La couleur des eaux n'a évidemment pas une origine différente selon qu'elles sont courantes ou au repos; il me paraît donc que l'explication de Wittstein est insuffisante. Ce n'est pas à dire cependant qu'elle ne puisse s'appliquer à certaines eaux très foncées, car si celles-ci tiennent vraiment une matière foncée en solution, ou même en suspension, leur couleur devra être foncée également.

M. Schleinitz (*), de son côté, attribue la variation de la couleur des eaux de la mer à la plus ou moins grande quantité de sels dissous. Il vit des changements subits dans la couleur de la mer, dans la traversée qu'il fit, à bord de la *Gazelle* pendant son voyage d'exploration en 1875, d'Ascension vers le Congo. Le 24 août par 5° L. S. et 9° L. W. l'eau devint verdâtre, de bleue qu'elle était; le

(*) *Naturforscher*, t. VIII, p. 59.

23 elle était bleuâtre; le 26, par 5°,5 L. S. et 5°,5 L. W. de nouveau vert foncé, puis vert sale et enfin brune en approchant du Congo.

Plus tard, en allant du Congo vers le Cap, l'eau devint verte, puis vert bleuâtre et, enfin, bleu clair. Or, chaque fois que l'eau devenait verdâtre, on put constater une diminution de son poids spécifique et, inversement, une augmentation quand elle redevenait bleue. Schleinitz conclut de là que l'eau plus salée est plus bleue et que la raison de la couleur se trouve dans la présence du sel. Cette observation, qui a conduit à une conclusion erronée, renferme cependant au fond la confirmation des résultats que je ferai connaître; j'aurai l'occasion d'y revenir plus tard.

Enfin, je signalerai encore que M. J. Brun (*) a trouvé, dans les eaux du lac de Neuchâtel ainsi que dans sa glace, une algue qui est verte, orangée, rouge ou brune selon les différentes phases de son développement, et noire après sa mort. Sa présence ne serait pas sans influence sur la couleur des eaux du lac.

Cette revue rapide montre assez, je pense, que le problème de la couleur des eaux comporte encore quelques recherches. Il me sera permis de faire connaître celles que j'ai exécutées actuellement; il se peut qu'elles soient de quelque utilité.

Je me suis proposé de déterminer la couleur de l'eau pure ainsi que de connaître les variations de teintes produites par la présence de diverses matières.

J'ai monté, pour cet examen, deux tubes en verre de 5 mètres de long et de 4 centimètres environ de diamètre intérieur; ils étaient fermés par des plans de verre et munis, à chaque bout, d'un ajutage en verre destiné à l'introduction des liquides. Les tubes passaient par une gaine noire interceptant complètement l'éclairage latéral, ils étaient placés perpendiculairement à un carreau dépoli d'une des fenêtres du laboratoire et recevaient par conséquent de la lumière diffuse dans la direction de leur axe (**).

(*) *Jahresbericht über Chemie*, p. 4342, 1880.

(**) Cet arrangement rappelle celui que prend M. V. Meyer pour montrer à ses élèves la couleur de l'eau. Le chimiste suisse vit l'eau distillée vert bleu; la véritable couleur de l'eau est cependant le bleu pur. On trouvera, par la suite, à quoi il faut attribuer le ton vert de l'eau distillée ordinaire.

L'emploi simultané de deux tubes s'imposait par les examens comparatifs que l'on voulait entreprendre sur des liquides divers.

J'ai rempli d'abord les tubes d'eau distillée, préparée pour les usages courants du laboratoire. La première fois, cette eau était d'un vert clair reproduisant assez bien la teinte d'une solution étendue de sulfate ferreux. Quelques jours après, les tubes furent remplis d'eau fraîchement distillée, comme la première, dans l'alambic du laboratoire. On put observer cette fois-ci une teinte bleu céleste assez pure, mais après soixante-dix heures de séjour environ dans les tubes, cette eau était devenue aussi verte que la première, sans perdre rien cependant de sa limpidité. Cette expérience préliminaire montre bien que l'eau distillée des laboratoires est loin d'être pure, elle renferme des substances qui subissent des changements avec le temps puisqu'une eau bleue devient verte petit à petit. Ces matières étrangères peuvent être de nature minérale ou de nature organique; il ne serait pas impossible même qu'elles fussent de nature organisée et vivante; voici une observation qui tendrait à le prouver:

L'un des tubes a été rempli d'eau distillée ordinaire, la lumière transmise était bleue et l'autre tube a été rempli de la même eau additionnée d'un dix millième de bichlorure de mercure. L'addition de cette faible quantité d'un sel n'a changé en rien la couleur de l'eau; il n'y avait aucune différence à saisir dans le bleu des deux tubes. Or, après six jours, l'eau du premier tube était devenue verte, tout en restant limpide, tandis que l'eau additionnée de bichlorure de mercure conserva sa teinte bleue d'une manière immuable; même après trois semaines de séjour dans le tube, on ne put saisir la trace d'aucun changement. Une contre-épreuve fut instituée ensuite. L'eau verdie du premier tube fut additionnée de bichlorure de mercure et l'on put constater, au bout de trois jours déjà, un retour lent du vert au bleu; au bout de neuf jours environ, le virement parut arrêté, l'eau était d'un vert blêmitre évident, mais elle ne retourna jamais au bleu pur.

Si l'on se rappelle que le bichlorure de mercure est une des substances les plus meurtrières connues, surtout pour les petits organismes, on sera certainement porté à croire que la vie se rencontre jusque dans l'eau distillée des laboratoires et, conséquence nécessaire aussi, que cette eau renferme d'ailleurs les aliments nécessaires au développement de ses habitants.

Quelle peut être l'origine de ces matières organisées? On admettra avec peine que les germes vivants aient résisté à l'acte de la distillation de l'eau sans trouver la mort. Ils n'ont pas passé de la cucurbité dans le serpentin, mais il y a tout lieu de supposer qu'ils auront été engloutis par l'eau au moment où celle-ci coulait à travers l'air dans le récipient destiné à le recevoir. Il me sera permis de rappeler ici les démonstrations brillantes que Tyndall a données de la présence dans l'air et dans l'eau de corpuscules microscopiques échappant à l'œil le plus perçant. Cet illustre physicien observa qu'en lançant à travers un milieu transparent un puissant rayon lumineux, la trace de celui-ci devient visible sitôt que des particules étrangères peuplent le milieu, quelle que soit d'ailleurs leur petitesse. Entre ses mains, la lumière devint le plus puissant moyen pour découvrir et pour montrer aux yeux des observateurs les plus faibles traces de matières en suspension dans un gaz ou dans un liquide. Or Tyndall vit que même l'eau produite par la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène et condensée par le fond d'un bassin en argent rempli de glace, est chargée de particules «si serrées et si petites qu'elles produisent un cône lumineux continu». L'eau s'est chargée de cette matière en traversant l'air (*).

Ecouteons un autre observateur qui ne le cède pas au physicien anglais par les qualités de son esprit : notre célèbre confrère Stas, dans ses travaux classiques sur les rapports réciproques des poids atomiques (**), a constaté que l'eau de pluie ou de source, distillée deux fois, fournit un liquide qui, évaporé immédiatement après dans un vase de platine, se volatilise sans laisser de résidu. Cette même eau distillée, conservée pendant quelques jours, évaporée ensuite, laisse un résidu jaune brunâtre très sensible. Ce résidu jaune se brûle complètement au rouge dans l'air.

L'eau distillée, dit encore M. Stas, contient donc des matières organiques volatiles qui, au bout d'un certain temps, deviennent spontanément fixes.

On voit comment cette conclusion s'adapte aux observations que

(*) *Fragments scientifiques*, par J. Tyndall, traduits par HENRY GRAYFZ, p 84, Paris, 1877.

(**) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 2^e ser., t. X, 1860.

j'ai pu faire. Si longtemps que l'eau distillée renferme ces matières organiques dissoutes et à l'état volatil, comme le dit notre confrère, l'eau est bleue par transmission de la lumière, mais à mesure que ces matières s'organisent par la vie, qu'elles deviennent fixes, l'eau paraît de plus en plus verte. Un fait analogue a déjà été observé par M. Paul Glan (*) dans ses études sur l'absorption de la lumière. Il appelle l'attention sur les difficultés qu'apportent, dans ces études, la présence de matières étrangères presque impossibles à éliminer. Il eut l'occasion de remarquer que de l'eau distillée, ayant séjourné quelque temps dans un vase, laisse passer moins de lumière, tout comme si elle devenait trouble.

Ces expériences préliminaires établissent que l'eau distillée des laboratoires est absolument impropre aux recherches qui nous occupent, car elle n'est pas comparable à elle-même à des époques différentes.

M. Stas a fait connaître un procédé pour obtenir de l'eau distillée pure (**). Il consiste à distiller l'eau de source sur un mélange de manganate et de permanganate de potassium en ayant soin de condenser la vapeur dans un réfrigérant de platine. L'eau obtenue de cette manière ne renferme aucune trace de matière organique fixe ou susceptible de le devenir.

J'ai appliqué ce procédé en m'entourant des plus grandes précautions. L'eau ordinaire a d'abord été maintenue en ébullition sur du permanganate de potassium alcalin, pendant quatre heures, dans un vase en verre, puis elle a été distillée *deux fois* dans un appareil complètement en platine et reçue dans un vase en argent fermé, à l'abri du contact de l'air. Pour laver l'appareil, j'ai distillé d'abord 3 litres d'eau qui furent rejettés, puis le premier cinquième de la quantité d'eau distillée ensuite, a toujours servi à laver toute la surface du récipient. Je me suis assuré que l'eau préparée de cette manière était volatile, sans résidu. A cet effet, j'ai poli l'intérieur d'une capsule en platine avec de la silice précipitée et séchée, de manière à obtenir une surface brillante où la dernière trace de matière devait se révéler. L'eau évaporée dans cette capsule couverte

(*) *Ann. von Poggendorff*, t. CXLI, p. 66, 1870.

(**) *Mémoires de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXXV, p. 110, 1865.

n'a laissé aucun dépôt visible sur le miroir que j'avais préparé. A mon avis, on ne pourrait affirmer qu'une telle eau renfermerait encore des matières fixes sans faire du mysticisme scientifique.

Cette eau pure, versée dans les tubes, a fait voir une couleur bleue dont on se représentera difficilement la pureté. Le plus beau bleu du ciel tel qu'on peut le voir par une journée sereine, quand on se trouve au sommet d'une montagne élevée au-dessus des émanations grossières du sol, peut seul lui être comparé. J'ai abandonné les tubes à eux-mêmes pendant deux semaines et je n'ai pu constater aucun changement dans la pureté de la coloration. Cette fixité de la couleur est peut-être un indice de la grande pureté de l'eau.

J'ai appliqué à cette eau la méthode d'investigation de Tyndall : je l'ai éclairée au moyen de la flamme du magnésium, concentrée en un lieu du liquide par un miroir concave. Si les installations imparfaites dont je pouvais user pour une expérience de ce genre ne m'ont pas induit en erreur, le cône lumineux traversant le liquide était à peine visible. Il m'est difficile d'affirmer si sa trace était marquée ou non.

Quoi qu'il en soit du doute qui entache ce dernier point, il demeure établi que l'eau, aussi pure qu'on peut la préparer, est d'un bleu parfait si on la regarde sous une épaisseur suffisante. Cette couleur appartient-elle en propre à l'eau ou bien est-elle due à une réflexion de la lumière incidente, comme c'est le cas pour le bleu du ciel? Je crois que tout le monde sera d'accord pour exclure une origine accidentelle de cette couleur. En effet, dans les dispositions prises, on regardait l'eau suivant l'axe des tubes qui la contenaient, c'est-à-dire dans la direction même du rayon lumineux éclairant. Or, si le bleu avait été produit par la réflexion de la lumière sur des particules invisibles même et insaisissables, le maximum de la couleur bleue aurait dû se trouver dans une direction perpendiculaire au rayon lumineux; c'est précisément le contraire qui a eu lieu. En outre, dans cette hypothèse, la lumière transmise aurait dû être rouge ou mêlée de rouge, mais il n'en a absolument rien été, la pureté du bleu témoignait suffisamment de l'absence du rouge. Du reste, j'ai fait une contre-épreuve qui me paraît décisive. Si la couleur bleue de l'eau n'est pas le propre de cette substance, mais si elle est due à la présence de matières étrangères provenant de l'air, il faut nécessairement que tout liquide ayant été manipulé dans les

mêmes conditions que l'eau présente, comme l'eau, une teinte bleue. En un mot, il ne pourrait pas exister de liquide incolore. Voilà le point à vérifier.

Or, j'ai distillé, dans l'air du laboratoire et dans un appareil en verre, 5 litres d'alcool amylique pendant plusieurs semaines, et le liquide ainsi maltraité, qui avait englouti beaucoup de poussière du laboratoire, n'a donné lieu à aucun phénomène de coloration dans le tube sous une épaisseur de 5 mètres. Le manque de matière m'a empêché de l'examiner sous 10 mètres d'épaisseur,

J'avais essayé d'abord l'acide acétique cristallisable et l'alcool éthylique absolu, mais ces substances se sont montrées jaunes sous une épaisseur de 5 mètres. Cette couleur jaune s'effaçait graduellement quand on examinait les liquides sous des épaisseurs plus faibles, sans jamais montrer ni du vert, ni du bleu. Je n'oserais affirmer, cependant, que la couleur jaune soit propre à ces corps, l'acide acétique et l'alcool éthylique renfermant très facilement des produits empyreumatiques, dont il est bien difficile de les débarrasser.

Il me paraît établi par là que l'eau, aussi pure qu'on puisse l'obtenir, n'est pas incolore, mais douée d'une couleur bleue provenant, non d'une réflexion de la lumière incidente, mais d'une absorption du jaune.

Je passe maintenant à l'exposé des expériences faites en vue de connaître la raison de la diversité des couleurs des eaux naturelles.

L'analyse n'ayant pas révélé, d'une manière constante, la présence d'une matière colorée, verte, jaune ou brune, dans les eaux vertes, puisque, je le répète, Wittstein a reconnu lui-même l'absence d'un limon jaune dans les eaux vertes du lac de Starnberg, les investigations devaient être poussées dans une direction tout autre. Je passerai sous silence les recherches infructueuses que j'ai faites, bien qu'il puisse arriver que leur connaissance ne soit pas complètement inutile, et, pour ne pas trop étendre les limites de cette note, je me bornerai à mentionner les faits indispensables.

Cinq litres d'eau pure, bleue, ont été traités par quelques grammes de chaux, exempte de fer, provenant de la calcination du marbre de Carare. L'eau de chaux ainsi préparée, parfaitement limpide après un repos de cinq jours, a été additionnée d'une solution d'anhydride carbonique dans l'eau jusqu'à formation d'un précipité à peine visible, puis versée dans l'un des tubes d'observation. *Elle était entiè-*

rement opaque. Le résultat n'eût pas été différent si j'avais versé de l'encre dans le tube au lieu de cette eau de chaux. Retirée du tube, convenablement étendue d'eau pure, elle a reçu ensuite un courant d'anhydride carbonique pour précipiter la chaux à l'état de carbonate et pour dissoudre enfin le carbonate à l'état de carbonate acide de calcium. De temps en temps, le courant d'anhydride carbonique était interrompu, et le liquide examiné, après dépôt, dans le tube. On put voir l'opacité primitive disparaître lentement pour laisser percer une lumière brune, puis brun clair, puis jaune, puis verte et, enfin, après une circulation d'anhydride carbonique de dix-huit heures, le liquide était redevenu bleu avec une pointe dans le vert cependant.

On le voit, par l'action combinée de l'anhydride carbonique et du carbonate de calcium, on peut reproduire toutes les couleurs des eaux naturelles, depuis l'opacité jusqu'au bleu verdâtre.

Comme contre-épreuve, j'ai préparé une solution saturée de bicarbonate de calcium et d'acide carbonique dans l'eau pure; elle avait une couleur verte sous 5 mètres d'épaisseur. Je l'ai exposée ensuite dans le vide pour expulser une certaine quantité d'anhydride carbonique et amener la dissociation du bicarbonate, puis je l'ai examinée dans le tube. Cette manœuvre a été répétée un certain nombre de fois. A chaque reprise, on constatait une accentuation de la couleur jaune, le vert disparut bientôt et à la fin le tube devint opaque. Une goutte d'acide chlorhydrique suffit à rétablir la couleur bleu verdâtre.

Avant de tirer de ces faits les conséquences qu'ils comprennent, il est nécessaire d'en vérifier davantage l'exactitude.

L'eau de baryte qui a reçu une bulle ou deux d'anhydride carbonique est opaque comme l'eau de chaux. Ensuite l'anhydride carbonique produit exactement les mêmes phénomènes que précédemment; l'eau devient brune, jaune, verte et vert bleuâtre. En employant de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique au lieu d'anhydride carbonique, les effets sont beaucoup plus rapides.

En troisième lieu, une solution de silicate de sodium renfermant un peu d'acide silicique libre s'est montrée opaque sur une épaisseur de 5 mètres. Sous 1 mètre d'épaisseur, elle était jaune brunâtre. En l'additionnant ensuite d'une solution de soude caustique, suffisamment concentrée, on redissolvait la silice libre et, dans la même mesure, la teinte jaune disparaissait.

Enfin, de l'eau pure, tenant en suspension un léger voile de chlorure d'argent non encore cristallisé, est opaque ou jaune suivant l'épaisseur de la couche considérée. L'ammoniaque, en dissolvant le précipité, efface l'opacité ou la couleur jaune.

Ces expériences nous mettent sur la trace de plusieurs faits qui seront vérifiés à leur tour.

I. — En premier lieu, un rayon lumineux d'une intensité donnée ne passe absolument pas par une couche assez épaisse d'un liquide tenant des corps étrangers en suspension, alors même que ceux-ci seraient transparents ou incolores si leurs dimensions sont suffisamment fortes.

En effet, un tube chargé d'eau tenant assez de carbonate de calcium en suspension pour être opaque à la lumière diffuse du jour laisse passer de la lumière si on l'éclaire par la lumière solaire ou par la flamme du magnésium. Il en est de même pour l'eau renfermant du carbonate de baryum, de la silice ou du chlorure d'argent. De plus, ces substances sont transparentes; la proposition que j'ai énoncée se trouve donc vérifiée.

II. — L'état solide des corps en suspension dans l'eau est sans influence sur le phénomène.

Ce point se vérifie de la manière suivante :

On sait que si l'on verse de l'eau dans de l'alcool éthylique tenant de l'alcool amylique en solution, il se produit un trouble persistant dû à la formation de gouttelettes minuscules d'alcool amylique qui ne se dissolvent pas dans l'eau.

En proportionnant convenablement la quantité d'alcool éthylique et d'eau pour une quantité d'alcool amylique donnée, on peut graduer le trouble et lui donner une intensité aussi faible qu'on le désire. Il est clair que chaque globule d'alcool amylique est liquide et transparent. Eh bien, un liquide trouble ainsi préparé est opaque sous une épaisseur suffisante et pour une intensité de lumière donnée; il est jaune sous un éclairage plus fort, et incolore par l'action d'une lumière plus puissante encore; sous des épaisseurs de plus en plus faibles, il se comporte de même pour un éclairage donné.

La raison de ces faits est facile à concevoir. Quand un rayon lumineux *blanc* traverse un milieu tenant en suspension une infinité de

réflecteurs, chaque onde simple composant le rayon lumineux blanc se réfléchit indépendamment des autres ondes. Il est clair que si la réflexion n'est pas totale, ce qui sera généralement le cas, l'intensité de chaque onde ira faiblissant avec l'épaisseur du milieu. Or, les diverses ondes de la lumière blanche n'ayant pas la même intensité lumineuse, les plus faibles succomberont les premières, les couleurs extrêmes du spectre, le rouge et le violet s'éteindront d'abord et finalement le jaune, la lumière la plus vive pour nos yeux, quoique affaibli aussi, survivra seul à cette lutte. On pourra sans doute donner une autre formule à l'explication proposée et dire, plus simplement, que si de la lumière blanche traverse un milieu optiquement résistant, le jaune qui la compose concurremment avec les autres couleurs s'éteindra en dernier lieu.

J'ajouterais que ce phénomène, pour se produire, n'a pas besoin d'un liquide tenant des parcelles réfléchissantes en suspension; il a lieu aussi dans notre atmosphère. Tout le monde a observé, en effet, que l'ombre projetée par une fumée ou par une vapeur en voie de condensation, sur un fond blanc, n'est pas seulement grise, mais qu'elle a toujours un certain aspect jaune-brun auquel on entend souvent donner la désignation de *jaune de fumée* ou *fumée brunitre*.

D'après ce qui précède, un liquide tenant un corps incolore en suspension paraît blanc exclusivement par la lumière réfléchie. Un lait de chaux, par exemple, bien blanc, est tout aussi opaque que de l'encre et sa couleur blanche n'est que le témoignage de ce que la lumière qui l'éclaire ne peut pas le traverser.

III. — Il est un troisième point sur lequel je désire appeler maintenant l'attention.

Si la couleur jaune d'un liquide est due à la suspension d'un certain nombre de particules solides ou liquides, elle devra disparaître avec la chute de ces dernières; en un mot, la couleur jaune ne peut être qu'éphémère. Si ceci était vrai, l'explication que l'on a pressentie déjà de la variété de teintes des eaux rencontrerait une difficulté réelle, mais il n'en est rien.

J'ai abandonné, pendant dix-sept jours, de l'eau de chaux trouble dans un des tubes d'observation. A l'origine, la lumière ne passait pas, c'était naturel, mais au bout de peu temps on put suivre les progrès du dépôt de la chaux dans le tube; le liquide devenait de

plus en plus vert. Au bout de douze jours déjà, la limpidité de l'eau était rétablie au point qu'on pouvait voir, à travers le tube, un trait léger tracé au crayon sur une feuille de papier. La couleur de l'eau de chaux était verte cependant et elle resta telle d'une manière constante. Il était évident qu'on avait affaire ici à une *solution* de chaux dans l'eau sans suspension proprement dite de matières solides, et cependant il restait assez de jaune pour former du vert avec la couleur de l'eau.

Des eaux troubles renfermant du carbonate acide de calcium ou du carbonate acide de baryum, en suspension, ont produit le même phénomène.

Il résulte de là que la résistance opposée au passage de la lumière se manifeste aussi quand celle-ci traverse des solutions *saturées*, où il se forme peut-être déjà un précipité.

On pourrait peut-être appeler ce dernier *précipité naissant*, par analogie avec les *nuages naissants* que Tyndall nous a fait connaître. Pour vérifier le dernier point par l'expérience, j'ai fait une solution à peu près saturée à 18° de chlorure de calcium pur, dans lequel la présence du fer n'a pu être démontrée.

Dans le tube d'observation, la solution s'est montrée d'un beau jaune verdâtre. En l'étendant d'eau ou en diminuant la longueur de la colonne liquide, le vert s'accentuait de plus en plus.

Ensuite, une solution à peu près saturée de chlorure de magnésium pur a présenté une couleur jaune d'or très pure.

En troisième lieu, une solution saturée de chlorure de sodium, également pur, a donné une teinte vert de chrome magnétique, d'une transparence parfaite. Enfin, une solution saturée de bromure de potassium avait une couleur d'un beau vert émeraude.

Je n'ai pas examiné de solutions d'autres sels à cause de la difficulté de les préparer, de manière à avoir au moins la conviction de l'absence complète de fer. Je crois cependant que l'on peut considérer comme établi que la couleur jaune produite par une solution d'un sel dépend moins de la quantité de sel dissous que du voisinage immédiat du sel de son point de solidification. De petites quantités de sel peu soluble produiront le même effet que de grandes quantités d'un corps plus soluble.

Pour vérifier directement encore cette dernière conséquence, j'ai fait bouillir pendant quelque temps de l'eau distillée, pure et bleue,

dans un vase en verre. On sait que le verre est un peu soluble dans l'eau. L'eau versée dans le tube d'observation, après refroidissement, était complètement opaque. Au bout de quelques heures, elle laissa passer de la lumière jaune foncé, puis, après deux jours, elle devint verte et demeura telle. Sa limpidité était alors irréprochable, mais le peu de matière qu'elle avait enlevé au verre, transparent pourtant, suffisait à la colorer en vert. Il me reste encore à montrer comment les faits observés peuvent servir à expliquer la variété de couleur des eaux naturelles.

On peut admettre que l'eau absolument pure est d'un beau bleu, sous une épaisseur suffisamment grande. Voilà le point de départ. Si l'eau tient en dissolution complète des sels incolores cependant en petite masse, la couleur de l'eau ne sera pas changée, elle restera bleue; mais si, au contraire, l'eau contient un précipité naissant, plus ou moins abondant, la lumière traversant l'eau sera d'un jaune plus ou moins foncé; il arrivera même que l'eau ne laissera plus passer de lumière, elle paraîtra opaque, c'est-à-dire noire. Cette lumière jaune se combine nécessairement avec la lumière bleue de l'eau; il se produira de cette manière des teintes bleu verdâtre, vert bleuté ou vertes, selon la proportion du jaune. Et même, si le jaune l'emporte de beaucoup, le bleu pourra être étouffé complètement: l'eau présentera alors une couleur jaune-brun, ou plus foncée encore.

Voyons comment ces conditions peuvent être réalisées dans la nature. En général, les substances peu solubles contenues dans les eaux naturelles, et pouvant se présenter peut-être sous forme de précipités naissants, sont le carbonate de calcium ou de magnésium, la silice, le silicate d'aluminium ou l'alumine elle-même. Il n'y a pas lieu de considérer ici les corps plus solubles dans l'eau, tels les chlorures de sodium, de magnésium, les sulfates, etc., parce qu'ils n'interviennent pas pour une quantité insuffisante à réaliser les conditions indiquées.

Or, une eau bleue, comme celle du lac de Genève ou mieux du lac d'Achen, dans le Tyrol, devra renfermer son calcaire dissous d'autant plus complètement qu'elle sera plus bleue. Il devra se trouver dans l'eau une quantité suffisante d'anhydride carbonique pour produire du carbonate acide de calcium. Une eau verte, au contraire, telle que celle du lac de Constance, devra contenir du

calcaire moins parfaitement dissous, circonstance qui pourra être due à un défaut d'anhydride carbonique. Il est intéressant de s'assurer jusqu'à quel point ces conséquences se vérifient. Sainte-Claire-Deville a analysé en 1848, à Strasbourg, les eaux du Rhin, qui sont vertes comme on sait, et celles du Rhône prises à Genève (*), en y dosant aussi l'anhydride carbonique dissous. Voici les résultats obtenus pour ce qui nous concerne :

	Rhin.	Rhône.
CaCO ₃	1356	789
CO ₂ libre	76,0	79,5

(L'unité est le milligramme, et les analyses ont été faites sur 10 litres.)

Si l'on rapporte la quantité d'anhydride carbonique au calcaire, on a :

$$\text{pour le Rhin} \quad \quad 76 : 1356 = 0,05604$$

$$. \quad \quad \quad \text{pour le Rhône.} \quad \quad 79,5 : 786 = 0,10076$$

d'où

$$\frac{0,10076}{0,05604} = 1,80$$

ce qui montre que pour la même quantité de carbonate de calcium, l'anhydride carbonique figure pour près du double dans les eaux du Rhône que dans les eaux du Rhin. Le calcaire doit par conséquent être mieux dissous dans le Rhône que dans le Rhin; les eaux du premier fleuve sont en effet bleues.

Allons plus loin. Si, vraiment, toutes choses étant égales d'ailleurs, une eau calcaireuse est plus bleue quand son calcaire est mieux dissous, il faut qu'en traitant une eau bleue par du calcaire, elle devienne verte. L'anhydride carbonique libre se trouvera alors immobilisé, pour ainsi dire, à l'état de carbonate acide de calcium. Or, le lac d'Acken, dont les eaux sont d'un bleu foncé dans les endroits profonds du lac, est du plus beau vert de chrome sur son bord septentrional. Là les eaux sont peu profondes; elles viennent

(*) *Loc. cit.* Il est surprenant que ces deux analyses soient seules mentionnées dans la littérature chimique. N'en existerait-il pas d'autres?

jouer sur les cailloux calcareux de la rive et entraînent, par leur flux et reflux précipité, des parcelles invisibles de calcaire qui les obligent à changer de couleur. Les tons verdâtres de tous les hauts-fonds dans les mers ou bien les bords des lacs ont très probablement la même origine. Les sables de la mer renferment des débris de coquilles broyés et les terres des berges des lacs sont toujours assez calcareuses pour saturer en partie l'anhydride carbonique des eaux.

On n'a tenu compte jusqu'à présent que du rôle du calcaire, mais comme il a été dit plus haut, la silice et l'alumine peuvent produire les mêmes effets. L'action est compliquée. Il se pourrait même qu'une eau verte ne renfermât pas trace de calcaire ; c'est qu'alors la silice ou l'alumine se serait chargée de fonctionner à sa place. Mais une eau chargée ainsi d'alumine et de silice pourra-t-elle présenter des tons différents ? L'alumine s'élimine-t-elle par un procédé simple que la nature nous offre ? La réponse à cette question est des plus simples. On sait, en effet, que l'argile ou le silicate d'aluminium, sans être soluble dans l'eau dans l'acceptation propre du mot, forme cependant avec elle une pseudo-solution : de l'eau d'un fleuve roulant sur un limon gras, argileux, ne devient jamais complètement limpide par le repos. L'argile, sans être dissoute, est comme émulsionnée dans le liquide. Mais si l'on vient à ajouter à l'eau une solution d'un sel, du chlorure de sodium, par exemple, alors le silicate d'aluminium se précipitera rapidement. On observe ce fait sur une échelle énorme à l'embouchure des grands fleuves. Leurs eaux restent troubles bien que le courant soit presque éteint, tant qu'elles ne sont pas mêlées aux eaux de la mer ; mais alors elles se dépouillent rapidement de leur limon. C'est ainsi que l'on explique la formation de ces deltas qui, bien que déposés par parcelle par parcelle, finissent par tenir tête au fleuve qui les a produits et l'obligent à changer sa route.

Eh bien, à ce moment, l'alumine étant déposée, le bleu des eaux pourra reprendre le dessus. On a cité plus haut des observations faites par M. Schleinitz, à bord de la *Gazelle*, sur les changements brusques de la couleur de l'océan. D'après ce savant, le retour de la couleur bleue était accompagné d'une augmentation du poids spécifique de l'eau. Il en avait conclu que le sel marin amenait la couleur bleue. Tout s'explique si l'on tient compte du fait que le sel hâte la précipitation du silicate d'aluminium, dont la présence dans

l'eau sous la forme de précipité naissant contribue au développement de la couleur verte des eaux.

Un mot encore. La polarisation de la lumière, qui a été observée par MM. Soret et Hagenbach dans les lacs de la Suisse, ne serait-elle pas plutôt l'indication des réflexions subies par la lumière et qui ont pour effet de l'éteindre en la jaunissant que celle des réflexions qui amènent le bleu des eaux? C'est là une simple question que je me permets de poser.

Sur l'origine des phénomènes de coloration de l'eau de la mer et de l'eau des lacs.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 3^e sér., t. XII, n° 12, pp. 814-857, 1886.)

La variété de couleur des eaux des mers, des lacs et des fleuves excite à un haut degré notre étonnement et notre admiration.

Ainsi, le bleu de l'Océan et de la Méditerranée contraste avec le vert émeraude des lacs de Constance, de Lucerne et de Zurich ; le lac de Genève surprend ses visiteurs par la beauté de ses eaux d'azur, et le lac d'Achen, dans le Tyrol, ne le cède pas à la Méditerranée pour la couleur de ses parties profondes, tandis que sur ses bords, il présente des teintes d'un vert de chrome d'une beauté incomparable. Il n'est pas rare d'y voir se mélanger des bandes orangées et même rouges.

Nous avons tous admiré le spectacle splendide offert par les lacs quand, du pont d'un bateau à vapeur, nous avons pu contempler, par une journée sereine, la féerie jouée par les rayons solaires allant se perdre dans la transparence de leur eau.

Notre regard se plaît à sonder ces profondeurs nouvelles pour lui. La variété des couleurs qu'il y découvre, quand l'agitation vient troubler le miroir de la surface du lac, est d'une beauté indescriptible. Les aubes des roues du bateau, en engloutissant, dans leur mouvement, l'air de l'atmosphère, déterminent la formation de légions de lentilles ; celles-ci s'emparent de la lumière colorée de l'eau, la concentrent en d'autres points et en étalent toute la magnificence. Des millions de perles, du blanc le plus éblouissant, paraissent

sent comme semées sur la route du bateau et embellissent encore ce spectacle extraordinaire.

Mais, si ce tableau frappe les habitants du beau pays des Alpes, il est naturel qu'il transporte ceux dont la sensibilité n'a pas trouvé à s'émousser par une sorte d'accoutumance à ces merveilles : l'impression qu'ils reçoivent n'en est que plus profonde.

La comparaison des eaux de nos fleuves avec les eaux des lacs est simplement impossible. Jamais, même après de longues périodes de calme, ou bien lorsque, en hiver, un temps de gelée prolongé a empêché l'entrainement à la rivière du limon des affluents, l'eau de notre Meuse n'est vraiment limpide. La couleur verte qu'elle prend alors n'a rien de la transparence ni de la lumière des eaux des lacs.

Pour nous, le spectacle de ces dernières est aussi nouveau que la vue d'une simple pierre peut l'être pour l'homme né sur les bords de l'Amazone. Là-bas, sur des espaces de centaines de kilomètres carrés, le sol est formé d'alluvions recouvertes d'une végétation plus ou moins abondante ; mais jamais on n'y trouve le moindre caillou. Aussi, suivant le minéralogiste Schubert, grands sont l'étonnement et la joie des habitants de ces régions lorsque leurs pas les portent dans des contrées où ils peuvent contempler, pour la première fois, des rocs ou même seulement des pierres.

Celui qui a l'honneur de porter aujourd'hui la parole dans cette enceinte a ressenti une impression analogue ; voilà son excuse d'avoir touché à une question (*) dont l'étude exige cependant, pour être bien faite, des conditions spéciales d'observation, et d'avoir empiété, ainsi, sur un domaine dont des physiciens étrangers pouvaient invoquer la propriété, si vraiment le sol scientifique est aussi au premier occupant.

L'origine des phénomènes de coloration de l'eau n'est pas aussi simple qu'un premier examen l'a fait croire d'abord. A mesure que l'on a approfondi la question, on a découvert des facteurs dont l'influence ne pouvait être mise en doute, mais dont l'importance relative dans les phénomènes susdits n'a pas été fixée également pour tout le monde. Aujourd'hui même l'accord ne règne pas complète-

(*) La couleur des eaux. *Bulletin de l'Académie*, 3^e sér., t. V, 1883.

ment parmi les physiciens sur l'explication de la couleur des eaux. Cependant on possède assez de documents certains pour tracer, dans ses traits fondamentaux, le tableau de cette explication et pour ne laisser à l'avenir que le soin de retoucher quelques détails.

C'est ce tableau que je voudrais montrer d'abord dans son ensemble ; puis parcourir, si vous le permettez, la voie suivie pour arriver à la composition de chacune de ses parties. De cette façon nous pourrons nous rendre un compte clair de l'état actuel de nos connaissances sur ce sujet. Toutefois, pour abuser aussi peu que possible de votre attention, je ne tiendrai aucun compte des hypothèses qui ont couvert longtemps notre ignorance, ni même des tentatives d'explication d'apparence plus réelle, mais qui sont cependant restées vaines. Nous aurons assez l'occasion de voir que, tout en restant sur le terrain de l'expérience, on est exposé bien souvent à s'égarer. Une conclusion ne peut être acceptée comme vraie que si toutes les conséquences auxquelles elle conduit à son tour se trouvent également vérifiées. En d'autres termes, une conclusion déduite d'un nombre restreint de faits a presque toutes les chances d'être erronée ; nous approchons de la vérité seulement dans la mesure du complément de nos connaissances.

• Mais quittons ces considérations pour arriver à notre but : l'exposé sommaire de la raison du phénomène de coloration de l'eau.

L'observation nous apprend que l'eau pure, incolore quand elle est vue sous une faible épaisseur, est franchement bleue lorsqu'elle est en grande masse. C'est ce que j'ai démontré il y a déjà quelques années (*). La couleur bleue est d'autant plus foncée que l'épaisseur de la couche d'eau est plus grande ; elle est d'autant plus pure que l'eau est plus *limpide*.

On pourrait penser que cette propriété de l'eau suffit pour nous donner au moins la raison de la couleur *bleue* de l'Océan, de la Méditerranée et de certains lacs. Il n'en est rien cependant : la physique nous l'apprend.

Les couleurs sont toutes dans la lumière blanche : le passage de celle-ci à travers un prisme démontre le fait. Il se produit un spectre lumineux, où sont étalées toutes les couleurs, depuis l'extrême rouge

(*) La couleur des eaux. *Bulletin de l'Académie*, 3^e ser., t. V, 1883.

jusqu'à l'extrême violet. Or, l'action de l'eau sur la lumière simple qui correspond à chacune des couleurs, ou même à chacune des nuances du spectre, est extrêmement différente. Sur les rayons rouges, elle est très énergique; l'eau les absorbe complètement, même sous une épaisseur relativement faible, mais les autres couleurs se trouvent affaiblies en même temps. C'est ce que l'on constate en regardant un spectre solaire par une colonne d'eau dont on peut augmenter l'épaisseur.

A mesure que la lumière doit pénétrer plus profondément dans l'eau, l'orangé, le jaune, le vert s'éteignent successivement et enfin le bleu quand la profondeur de l'eau est suffisante. Ainsi un rayon solaire s'éteindrait complètement dans l'eau pure absolument limpide, si elle était assez profonde: l'eau paraîtrait alors aussi noire que de l'encre.

Mais l'épaisseur de l'eau suffisante pour éteindre un rayon solaire se trouve-t-elle réalisée dans la nature? Pas n'est besoin de faire ressortir toute l'importance de cette question pour la solution de notre problème.

Or, MM. Fol et Sarasin (*) ont fait, il y a quelques années, des expériences nouvelles, complétant celles que M. Forel et d'autres savants avaient exécutées avant eux, desquelles il résulte que la lumière du jour ne pénètre pas à plus de 200 mètres environ de profondeur dans les eaux du lac de Genève, même par un temps calme et un soleil brillant du mois d'août. Ils sont arrivés à ce résultat en laissant descendre dans le lac, à des profondeurs variables, au moyen d'un appareil spécial, des plaques photographiques au gélatino-bromure rapide, de notre compatriote Van Monckhoven. Au développement on s'assura que les plaques qui avaient séjourné à 300 ou même à 257 mètres n'avaient reçu aucune impression lumineuse quelconque, tandis qu'à 170 mètres, « la force de l'éclairage était à peu près comparable à celle que nous percevons par une nuit claire sans lune ».

Des profondeurs de plus de 200 mètres sont la règle, non seulement pour l'Océan ou les mers, mais encore pour la plupart des lacs. Par conséquent, ces eaux profondes, véritables gouffres où la lumière

va s'abîmer sans retour, devraient nous paraître absolument noirs. Leur surface nous ferait bien parvenir quelques rayons réfléchis, comme l'encre peut le faire, mais la masse du liquide, ne renvoyant aucune lumière, ne saurait paraître colorée. Sur les bords, à la vérité, ou sur les hauts-fonds, la coloration bleue pourrait se manifester parce que la lumière du jour se trouverait, pour se réfléchir vers l'œil de l'observateur, dans des conditions plus ou moins favorables.

Cependant, le spectacle dont nous sommes témoins est bien différent. Ce sont, au contraire, les régions les plus profondes qui sont du bleu le plus pur, tandis que, dans les autres, le bleu est remplacé par du vert plus ou moins foncé et même souvent par du vert jaunâtre ou du brun. Quelle peut donc être la raison de ce phénomène?

D'après de brillantes expériences (sur lesquelles nous aurons à revenir) dues au célèbre physicien Tyndall, aucune des eaux de la nature, quelle que soit d'ailleurs sa limpidité apparente, ne serait absolument exempte de matières solides en suspension. On peut s'assurer du fait en plaçant sur le passage d'un rayon lumineux intense, émanant soit du soleil, soit d'une lampe électrique, une masse suffisante de liquide paraissant d'ailleurs complètement claire, à la lumière diffuse. Si on a soin de défendre l'œil contre toute lumière étrangère, on poursuivra aisément les rayons lumineux à travers cette eau : ceux-ci se réfléchissent sur les particules solides et forment une trace saisissable, bien que ces particules soient si petites qu'un examen microscopique n'en saurait révéler la présence. L'eau apparaît comme illuminée. Il en est de celle-ci comme de l'air d'une chambre qui paraît aussi ne contenir aucun chose visible, aucune substance capable de disperser la lumière au moindre degré sensible quand elle est éclairée par la lumière du jour, mais dans lequel la lumière solaire révèle sa trace en éclairant la poussière flottante. « Le soleil, dit Daniel Culwerwell, découvre les atomes que la lumière artificielle ne peut rendre visibles, et les montre à nu, s'agitant dans ses rayons (*). »

Que la trace visible du rayon solaire est bien due à la présence de la poussière de l'air, c'est ce que Tyndall montre avec éclat. En pla-

(*) JOHN TYNDALL, *Fragments scientifiques*. Traduction de M. H. Gravez, Paris, 1877.

çant une lampe à alcool allumée dans un rayon cylindrique qui éclairait fortement la poussière du laboratoire, on brûlait les poussières et il s'élevait du dessus de la flamme comme des masses obscures.

« Ces masses, dit Tyndall, étaient plus noires que la plus noire des fumées qui soient jamais sorties de la cheminée d'un steamer. Cette ressemblance avec de la fumée était assez parfaite pour amener l'observateur le plus exercé à conclure que la flamme de l'alcool pure en apparence ne demandait qu'un rayon suffisamment intense pour montrer des nuages de carbone mis en liberté.

» Mais ces tourbillons noirs sont-ils de la fumée? Cette question fut ainsi résolue : Un tisonnier rougi fut placé sous le rayon ; il s'en éleva également des masses noires. La fumée était donc hors de cause.

» Qu'était-ce donc que cette noirceur? C'était simplement celle de l'espace stellaire, c'est-à-dire la noirceur résultant de l'absence, sur le trajet du rayon, de toute matière capable de disperser sa lumière. En plaçant la flamme sous le rayon, la matière flottante se trouvait détruite *in situ*, et l'air, privé de cette matière, s'élevait dans le rayon, repoussait les particules éclairées et substituait à leur lumière l'obscurité due à sa parfaite transparence. »

En résumé, un corps transparent homogène ne tenant aucune parcelle d'un corps de densité différente en suspension laisse passer la lumière sans illumination aucune. Tyndall dit alors qu'il est *optiquement vide*.

L'eau absolument limpide est aussi *optiquement vide*; mais renferme-t-elle des particules solides de dimensions assez petites pour échapper même au microscope le plus puissant, elle s'illumine aussitôt par le passage d'un rayon de lumière.

L'éclairage de l'eau par un rayon lumineux puissant donne donc un moyen aussi simple que certain pour s'assurer de sa limpidité.

Tyndall a montré, par cette méthode, qu'aucune eau naturelle n'est optiquement vide : l'eau de la Méditerranée, celle du lac de Genève, même après un repos prolongé, s'illuminait par le passage d'un faisceau de lumière. L'eau la plus pure qu'il ait vue provenait de la fusion de morceaux de glace choisis. La cristallisation de l'eau pendant la congélation avait probablement écarté les matières étrangères; la trace du rayon lumineux était fortement affaiblie sans avoir cependant été invisible.

Ceci posé, nous dirons que l'on voit la couleur bleue naturelle des eaux de certaines mers et de certains lacs parce que la lumière du jour ne pénètre pas assez profondément pour être totalement absorbée. Elle rencontre des myriades de particules de corps étrangers qui la réfléchissent dans tous les sens, comme le ferait une légion de miroirs microscopiques. Pour l'observateur, l'effet est le même que s'il examinait l'eau, par transparence, sous une épaisseur très grande.

Il résulte nécessairement de là que, dans une eau très profonde et très limpide, c'est-à-dire renfermant relativement moins de particules étrangères, un faisceau cylindrique de lumière pénétrera plus loin que dans une eau moins claire, avant que tous ses rayons ne soient rejetés au dehors.

Cette eau plus claire sera donc d'un bleu plus foncé. C'est bien là ce que l'on constate, et nous verrons que les eaux du bleu le plus foncé émettent le moins de lumière.

On s'explique avec une égale facilité les variations de la qualité du bleu de ces eaux et de son intensité selon l'état du ciel et aussi selon l'état plus ou moins agité de la surface du lac ou de la mer.

Telle est, en résumé, l'explication que l'on peut donner aujourd'hui des phénomènes de coloration bleue de certaines eaux (*).

Cette explication, simple, se suffit à elle-même et ne s'appuie que sur des faits positifs; elle a donc une très grande probabilité d'exactitude.

Nous arrivons maintenant à la seconde partie de notre tableau, celle qui nous explique les teintes vertes et jaunes des eaux.

Il n'est pas nécessaire, pensons-nous, de faire remarquer que, si des eaux vertes comme celles des lacs de Zurich ou de Lucerne, renfermaient des substances étrangères jaunes ou brunes, des

(*) On fait concourir cependant avec elle une autre explication d'après laquelle la couleur bleue *de fondation* de l'eau n'entre plus nécessairement en ligne de compte. Cette couleur serait plutôt le résultat de la diffusion de la lumière blanche par réflexion sur les particules très petites tenues en suspension dans l'eau. Nous pensons que ce phénomène de diffusion ne produit pas une augmentation du bleu, mais plutôt un virage plus ou moins complet au vert; nous dirons plus loin pourquoi, et comme, selon nous, il est inséparable de l'explication de la couleur verte des eaux, nous pensons préférable de nous en occuper seulement plus loin.

composé de fer par exemple, l'explication deviendrait si élémentaires qu'il serait superflu de s'y arrêter.

De même, dans les hauts-fonds ou sur les bords, si la lumière du jour se réfléchit sur un sol jaune ou brun, elle composera aussi, pour notre œil, du vert avec le bleu de l'eau. C'est là ce que pensaient H. Sainte-Claire Deville, Bunsen et Wittstein.

Malheureusement ces cas simples ne se réalisent pas toujours dans la nature. Il est des eaux vertes qui ne laissent pas plus de résidus colorés à l'évaporation que certaines eaux bleues.

On doit donc chercher ailleurs. C'est encore l'expérience qui nous renseignera; elle nous montrera que des teintes jaunes ou rouges plus ou moins foncées pourront se produire dans des liquides incolores ne renfermant absolument rien de coloré, et cela par une dispersion particulière de la lumière blanche.

Il suffit, ainsi que je l'ai montré (*), pour la produire, que le liquide renferme en suspension des particules ou des globules de corps plus ou moins denses que lui-même, dans un état de ténuité et de rareté suffisant, en un mot qu'il soit trouble, mais d'un trouble particulier, d'un degré différent de celui qui détermine la réflexion simple de la lumière.

Nous essayerons de le faire connaître plus loin.

Alors la lumière blanche qui traverse ce milieu se trouve décomposée, les rayons les plus réfrangibles, ceux qui correspondent au violet et au bleu, sont, en partie, étouffés et, en partie, réfléchis par ces particules ; ils sont rejetés latéralement, tandis que les autres rayons, les rouges et les jaunes, continuent leur route presque sans changement, c'est-à-dire en subissant une extinction incomparablement plus faible que leurs voisins.

Un tel milieu paraîtra donc rouge-jaune par transmission et bleuâtre par réflexion. Pour que ces tons jaunes et bleus se produisent, il ne suffit pas que le liquide tienne seulement des matières en suspension sous un état quelconque, mais elles doivent être fines au point de ne plus être retenues par les filtres généralement employés dans les laboratoires. En un mot, elles doivent se trouver dans un état voisin peut-être de l'état de solution, dans lequel elles

(*) La couleur des eaux. *Bulletin de l'Académie*, 3^e sér., t. V, 1883.

présentent comme un phénomène de fluorescence, bien qu'il ne soit pas certain que l'on ait affaire ici à une véritable fluorescence. Nous dirons d'un tel milieu qu'il contient un corps à l'état *pseudo-colloïdal* et qu'il présente une *pseudo-fluorescence*. L'argile et le calcaire peuvent prendre cet état avec facilité quand ils se trouvent broyés au sein de l'eau. Ce sont aussi les matières que l'on rencontre le plus généralement dans les eaux naturelles.

Il est très aisément maintenant de se rendre compte des nuances diverses des eaux, depuis le vert jusqu'au jaune brunâtre. En effet, si de l'eau contient de la matière à l'état pseudo-colloïdal en quantité plus ou moins abondante, la lumière qui la traversera sera d'un jaune-brun plus ou moins foncé ; il pourra même arriver que l'eau ne laissera plus passer de lumière, même par une couche peu épaisse, et qu'elle paraisse opaque, c'est-à-dire noire. Cette lumière jaune se combinera nécessairement, pour notre œil, avec la lumière bleue de l'eau ; il se produira des teintes bleu verdâtre, vert bleuâtre, vertes, vert jaunâtre, selon la proportion relative du jaune. Et même, si le jaune l'emporte de beaucoup sur le bleu, celui-ci sera étouffé complètement : l'eau présentera alors une couleur jaune-brun ou une couleur plus foncée encore.

Voilà, en résumé, comment on peut expliquer aujourd'hui les phénomènes de coloration dont les eaux naturelles sont le siège. L'explication est simple, mais elle n'est pas complète. Nous en avons tracé le tableau à grands traits : nous devons passer maintenant à la démonstration des propositions énoncées et tout à la fois toucher à certaines questions de détail dont la solution est indispensable pour compléter nos connaissances sur ce sujet complexe.

Nous avons dit que l'eau pure avait une couleur propre, le *bleu* : la démonstration de ce fait est de date récente. Peut-être même la variété des teintes de l'eau des mers, des lacs et des rivières a-t-elle fait penser, involontairement, que l'eau devait vraiment être incolore par elle-même pour pouvoir s'adapter si facilement aux nuances les plus délicates et les plus diverses.

Le premier examen scientifique de la couleur de l'eau a été fait par Bunsen (*); cet illustre physicien a vu, le premier, que l'eau

(*) *Annalen der Chemie*, t. LXII, p. 44.

pure n'était pas incolore, comme on l'avait cru, mais qu'elle présentait une teinte bleu clair quand on l'observait sous une épaisseur suffisante. Il regardait à cet effet le fond d'une capsule de porcelaine au travers d'un tube de deux mètres, noireci à l'intérieur pour intercepter la lumière latérale et rempli d'eau pure. Il expliquait ensuite les teintes verdâtres de certains lacs et celles surtout des bassins des geysers d'Islande, soit par la présence de traces d'hydroxyde de fer que ces eaux contenaient en plus ou moins grande quantité, soit par la réflexion des fonds plus ou moins jaunes ou bruns de leurs bassins.

L'observation de Bunsen a été répétée par divers physiciens; mais elle n'a pas toujours conduit à des résultats concordants. Ainsi, tandis que pour Tyndall et Beetz (*) l'eau se montrait avec une teinte bleue sous une épaisseur suffisante, Boas (**) et V. Meyer (***) observaient une teinte verte ou à peu près.

On le voit, la difficulté qui s'était présentée dans l'observation de la nature se répétait dans les expériences de laboratoire. D'un côté comme de l'autre, l'eau ne se présentait pas identique à elle-même. Le caractère fondamental de toute connaissance certaine, savoir la permanence, manquait encore.

Il y a plus. Les expériences de Tyndall sur la couleur du ciel sont venues, à cette époque, ajouter un élément nouveau à la discussion (iv), élément qui menaçait même de remettre complètement en doute la question de la couleur propre de l'eau.

Il est nécessaire de quitter un instant notre sujet pour toucher aux expériences de Tyndall et voir comment elles ont permis à cet illustre physicien de répondre « aux deux grandes énigmes de la météorologie : la couleur du ciel et la polarisation de sa lumière ».

A quoi est due la couleur du ciel? L'air a-t-il, en propre, une couleur bleue, visible seulement sur une grande épaisseur, ou bien celle-ci est-elle due à la présence de matières colorées, comme on l'a prétendu?

Il est curieux de remarquer, avec Beetz, que le célèbre peintre

(*) *Annales de Poggendorff*, t. CXV, p. 437.

(**) *Beiblätter*, t. V, p. 797.

(***) *Archives des sciences physiques et naturelles*, t. VIII, p. 257.

(iv) *Idem*, t. XXXIV, p. 468, 1869.

Léonard de Vinci avait déjà conclu, des phénomènes de coloration observés dans certains paysages, à la *non-transparence absolue de l'air*. Pour lui, l'atmosphère était un milieu trouble qui, comme tous les milieux semblables, paraissait bleu quand on le considérait sur un fond sombre. Le bleu du ciel n'avait pas d'autre origine d'après lui. D'autre part, pour Newton le bleu du ciel était dû à la réflexion. Cette couleur devait avoir une origine analogue à celle de ses « anneaux colorés », encore connus aujourd'hui sous le nom d'anneaux de Newton.

Ainsi l'observation délicate et pénétrante d'un des plus grands peintres était d'accord avec les conclusions du plus grand des physiciens.

Cette opinion reçut dans notre siècle une confirmation éclatante lorsque Brewster, Herschel et d'autres physiciens montrèrent que la lumière du firmament était polarisée, c'est-à-dire qu'elle jouissait de la propriété que donne à la lumière la réflexion sur un corps transparent. Mais sur quoi la lumière du firmament se réfléchit-elle? Voilà la question qu'il était réservé à Tyndall de résoudre.

Il constata, au cours d'un travail sur une série de réactions chimiques produites par la lumière (*), qu'en éclairant fortement des substances telles que le sulfure de carbone, le nitrate d'amyle, l'iодure d'amyle, etc., contenues à l'état de vapeur, dans un tube, elles se trouvaient décomposées et que l'un des produits de décomposition était assez peu volatil pour qu'il se précipite dès sa formation. En un mot, la lumière provoquait la formation d'un nuage: en graduant, à l'origine, la quantité de vapeur, on pouvait obtenir des nuages plus ou moins épais. Les particules dont ces nuages se composaient pouvaient être assez volumineuses pour être visibles à l'œil nu, ou assez petites pour échapper probablement aux plus forts grossissements du microscope. Eh bien, dans tous les cas où les vapeurs employées, quelle qu'eût été leur nature, étaient suffisamment atténuées, l'action commençait par la formation d'un nuage bleu dont la couleur pouvait rivaliser avec le bleu le plus foncé et le plus pur du ciel d'Italie. Il apparaissait dans le tube « comme un morceau du firmament ». En regardant transversalement cette coloration

(*) *Archives des sciences physiques et naturelles*, t. XXXIII, p. 318, 1868.

bleue avec un prisme de Nicol on s'assurait que pour une position convenable du prisme le bleu s'éteignait, tandis qu'en tournant le prisme de 90° il apparaissait de nouveau. En interposant des plaques minces de gypse ou de quartz entre le nicol et le nuage bleu, on voyait apparaître les couleurs de la lumière polarisée. Tyndall en conclut que la lumière blanche jouit de la propriété de se diviser en traversant un milieu renfermant des particules hétérogènes. Les rayons les plus réfrangibles, les rayons bleus du spectre, sont réfléchis dans une direction perpendiculaire à celle de la lumière incidente, et polarisée dans un plan perpendiculaire à la même direction; les rayons les moins réfrangibles continuent au contraire leur route.

En résumé, il était possible de reproduire, dans le laboratoire, les phénomènes optiques observés dans le ciel. L'identité de ces propriétés a porté Tyndall à conclure que vraiment le bleu du ciel est dû à une réflexion de la lumière sur des particules excessivement petites, formées sans doute par la vapeur d'eau. On peut se demander cependant si cette conclusion n'est pas trop absolue et si les phénomènes optiques du firmament ne sont pas dus encore à d'autres causes, entre autres à la présence de l'ozone dont la couleur bleue a été bien démontrée, ou de la vapeur d'eau qui pourrait être bleue aussi, ainsi que notre savant confrère M. Montigny l'a fait observer à l'occasion de ses nombreuses et belles études sur la scintillation des étoiles. Nous ajouterons d'ailleurs que Tyndall lui-même ne paraît pas exclure cette possibilité, puisqu'il dit, en faisant remarquer dans un autre ouvrage (*) que la vapeur d'eau et l'eau liquide absorbent la même classe de rayons : « ce serait donc à la vapeur d'eau que l'atmosphère doit d'être un milieu de couleur bleue ».

Quoi qu'il en soit de ce doute, les recherches de Tyndall suggèrent à M. Soret l'idée que la teinte bleue de l'eau pourrait être produite aussi, au moins partiellement (**), par réflexion.

(*) *La chaleur, mode de mouvement*, p. 365. Traduction de M. l'abbé Moigno.

(**) M. Soret a cru que je lui avais attribué des opinions trop « absolues » dans ma note publiée en 1883 sur *La couleur des eaux*; il prévient même que c'est pour rectifier mes dires qu'il a écrit l'article paru dans les *Archives des sciences physiques et naturelles* en mars 1884 (t. XI, p. 276). Je saisiss cette occasion pour faire remarquer, à mon tour, que mon éminent collègue s'est mépris et sur mes intentions et sur mes paroles. En effet, voici l'objet de la plainte : j'aurais attribué à M. Soret

Il suffisait, pour s'en assurer, de vérifier si la lumière de l'eau bleue était polarisée. En regardant à l'intérieur du lac de Genève à l'aide d'un tube fermé par une glace et muni d'un nicol oculaire, M. Soret constata, en effet, que l'eau émet de la lumière polarisée dans la direction perpendiculaire aux rayons solaires réfractés. Ainsi il y a une analogie réelle entre la lumière du ciel et celle de l'eau.

Plus tard, M. Hagenbach répéta ces observations sur le lac de Lucerne et sur le lac de Zurich, si nous ne nous trompons : il reconnut aussi la polarisation de la lumière de ces eaux. Cette dernière observation nous paraît particulièrement intéressante, car elle donne à penser, les eaux des lacs de Lucerne et de Zurich étant vertes et non bleues. Nous y reviendrons plus loin.

On le voit, la question s'est compliquée à la suite des expériences de Tyndall, de Soret et de Hagenbach. En démontrant que la couleur de l'eau pouvait tenir à une raison physique, la réflexion, ces savants ont fait planer un doute sur l'exactitude de la conclusion de Bunsen, savoir que l'eau était une substance bleue par elle-même. Ce doute était d'ailleurs d'autant plus fondé que Tyndall lui-même, en complétant ses recherches, a démontré qu'aucune des eaux natu-

l'opinion que le bleu de l'eau était dû *exclusivement* à l'influence de la diffusion. Or je ne trouve pas une phrase, dans mon article, attribuant à M. Soret la pensée que la couleur bleue de l'eau vient *absolument* de la diffusion : au contraire, en parlant des expériences de MM. Soret, Hagenbach et Hayes, j'ai dit texuellement :

« Ces dernières expériences *paraissent* établir d'une manière certaine que l'eau serait par elle-même incolore, contrairement à l'opinion de Bunsen; cependant, je le dirai dès maintenant, rien n'est moins établi. » M. Soret le dit lui-même. « Pas un temps couvert, je n'ai pas obtenu de trace de polarisation. »

Dans mon article, les guillemets avaient embrassé, par erreur, une proposition de plus; celle-ci : « et cependant alors le lac est encore bleu ». Je ne crois cependant pas que le sens des paroles de M. Soret se trouve altéré par cette faute typographique qui m'a échappé; au contraire, cette proposition, si elle avait été écrite par M. Soret, eût montré davantage encore que cet illustre physicien n'a jamais voulu assimiler absolument les phénomènes de coloration du ciel et des eaux.

Pour ma part j'ai cru — et je crois encore — qu'il était utile pour la science de vérifier si l'eau pure était colorée *de fondation* et jusqu'à quel point la diffusion de la lumière produite par les particules en suspension devait entrer en ligne de compte pour expliquer les phénomènes observés.

A mon tour je suis heureux de saisir l'occasion d'une lecture que l'Académie m'a fait l'honneur de me demander, pour dissiper un malentendu auquel j'étais loin de m'attendre.

relles dont il a pu faire l'examen n'était optiquement vide. On devait se demander, dès lors, si leur couleur n'était pas le résultat de la réflexion, comme c'est le cas pour le bleu du firmament, et si l'eau dont Bunsen s'était servi était bien optiquement vide. Cette question était d'autant plus légitime qu'à l'époque où Bunsen a fait son observation on ne savait pas encore combien il est difficile d'obtenir de l'eau exempte absolument de matières hétérogènes. Constatons cependant que ni Tyndall ni Soret n'ont repoussé, à la suite de leurs expériences, l'idée d'une couleur bleue propre à l'eau, mais cette réserve, bien naturelle de la part de savants aussi éminents, ne pouvait être considérée comme une solution de la question.

En résumé, on devait se demander si l'eau était, par elle-même, colorée ou non, et dans l'affirmative, si sa couleur était le bleu ou le vert.

C'est pour répondre à ces questions que nous avons entrepris nos expériences de 1883. Voici, en résumé, comment on a opéré.

On a monté, pour cet examen, deux tubes en verre de 3 mètres de long et de 4 centimètres de diamètre intérieur; ils étaient fermés par des plans en verre et munis à chaque bout d'un ajutage, également en verre, destiné à l'introduction de l'eau. Les tubes passaient par une gaine noire interceptant complètement l'éclairage latéral; ils étaient placés perpendiculairement à une vitre dépolie d'une des fenêtres du laboratoire et recevaient, par conséquent, de la lumière diffuse dans la direction de leur axe. L'emploi simultané de deux tubes s'imposait par les examens comparatifs que l'on voulait entreprendre sur divers liquides.

Les tubes furent remplis d'abord d'eau distillée préparée pour les usages courants du laboratoire. La première fois, cette eau était d'un vert clair reproduisant assez bien la teinte d'une solution de sulfate ferreux. Quelques jours après, les tubes reçurent de l'eau fraîchement distillée, comme la première, dans l'alambic du laboratoire. On put observer, cette fois, une teinte bleu céleste assez pure, mais après soixante-dix heures de séjour environ dans les tubes, cette eau était devenue aussi verte que la première, sans avoir perdu rien cependant, en apparence, de sa limpidité.

Cette expérience préliminaire montrait bien que l'eau distillée des laboratoires est loin d'être pure : elle renferme des substances qui subissent des changements avec le temps, puisqu'une eau bleue

devient verte petit à petit. Quelles sont ces substances étrangères? Il paraît qu'elles sont de nature organisée et vivante. Voici une observation qui tend à le prouver.

L'un des deux tubes a été rempli d'eau distillée ordinaire qui donnait encore une couleur bleue et l'autre tube a reçu de la même eau additionnée d'un dix-millième de bichlorure de mercure. L'addition de cette faible quantité d'un sel n'a changé en rien la couleur de l'eau; il n'y avait aucune différence à saisir dans le bleu des deux tubes. Or, après six jours, l'eau du premier tube était devenue verte, tout en restant limpide, tandis que l'eau additionnée de bichlorure de mercure conserva sa teinte bleue d'une manière immuable.

Une contre-épreuve fut instituée ensuite. L'eau verdie du premier tube fut additionnée à son tour de bichlorure de mercure, et on put constater au bout de trois jours déjà un retour lent du vert au bleu. Au bout de neuf jours environ, le virement parut arrêté, l'eau était d'un vert bleuâtre évident; mais elle ne retourna jamais cependant au bleu pur.

Si l'on fait attention que le bichlorure de mercure est une des substances les plus meurtrières connues, surtout pour les petits organismes, on sera certainement porté à croire que la vie se rencontre jusque dans l'eau distillée de nos laboratoires et, conséquence nécessaire aussi, que cette eau renferme, en outre, les aliments nécessaires au développement de ses habitants.

Quelle peut être l'origine de ces êtres organisés? On admettra avec peine que des germes vivants aient résisté à l'acte de la distillation de l'eau sans trouver la mort. Ils n'ont pas passé de la cuurbite dans le serpentin, mais il y a tout lieu de supposer qu'ils auront été engloutis par l'eau au moment où celle-ci coulait à travers l'air dans le récipient destiné à la recevoir. Si l'on se rappelle que l'air le plus transparent pour notre œil est un lieu où s'agitent des poussières et des germes de mille espèces, il paraîtra évident qu'une goutte de liquide ne saurait traverser un pareil milieu sans se salir.

Notre célèbre frère M. Stas a constaté déjà, du reste, le fait signalé ici, au cours de ses travaux classiques sur les rapports réciproques des poids atomiques. Il vit que l'eau de pluie ou de source, distillée deux fois, fournit un liquide qui, évaporé immédiatement après dans un vase de platine, se volatilise sans laisser de résidu. Cette même eau distillée, conservée pendant quelques jours, éva-

porée ensuite, laisse un résidu jaune brunâtre très sensible. Ce résidu jaune se brûle complètement au rouge dans l'air. L'eau distillée, dit encore M. Stas, contient donc des matières organiques volatiles qui, au bout d'un certain temps, deviennent spontanément fixes.

On voit comment ceci s'adapte aux observations que nous avons pu faire. Aussi longtemps que l'eau distillée renferme ces matières organiques dissoutes et à l'état volatil, comme le dit notre confrère, l'eau est bleue par transparence, mais à mesure que ces matières s'organisent par la vie, elles deviennent fixes et l'eau paraît de plus en plus verte.

Ces expériences prouvent que l'eau distillée des laboratoires est impropre aux recherches qui nous occupent, car elle n'est pas comparable à elle-même à des époques différentes; elles montrent aussi pourquoi les observations anciennes ont conduit à des résultats non concordants.

Il fallait donc reprendre ces observations en faisant usage d'eau aussi pure que possible. A cet effet, on a appliqué, en s'entourant des plus grandes précautions, le procédé que M. Stas a fait connaître.

L'eau de source a d'abord été maintenue en ébullition avec du permanganate de potassium alcalin pendant quatre heures, dans un vase en verre, puis elle a été distillée deux fois dans un appareil complètement en platine et reçue dans un vase en argent fermé, à l'abri de l'air. Pour laver l'appareil, on a distillé d'abord 5 litres qui furent rejettés, puis le premier cinquième de la quantité d'eau distillée ensuite a servi à laver, chaque fois, toute la surface du récipient.

Cette eau pure, versée dans les tubes, a fait voir une couleur blême dont on se représenterait difficilement la pureté. Les tubes furent abandonnés à eux-mêmes pendant deux semaines et l'on n'a pu constater aucune altération dans la pureté de la coloration. Cette fixité de la couleur peut être considérée comme un indice de la grande pureté de l'eau.

D'ailleurs on a appliqué à cette eau la méthode d'investigation de Tyndall : le cône lumineux provenant d'une lampe au magnésium était à peine visible. Il était même difficile d'affirmer si sa trace était marquée ou non. Mais s'il pouvait encore rester un doute sur la question de savoir si cette eau était réellement *vide* au point de vue optique, il n'en pouvait rester aucun sur l'origine de la couleur.

En effet, si celle-ci avait eu pour cause la diffusion de la lumière, le cône lumineux aurait dû non seulement être visible, mais encore présenter une couleur franchement bleue quand on l'observait *transversalement*: il aurait dû rappeler le cône que l'on obtient en éclairant un nuage naissant; mais la comparaison n'était pas possible. D'autre part, si le phénomène de réflexion qui engendre le bleu du ciel s'était produit ici avec une intensité saisissable pendant que les tubes se trouvaient éclairés par la lumière diffuse du laboratoire, ceux-ci eussent dû être parcourus dans le sens de leur axe par de la lumière rouge jaunâtre, puisque dans ce cas le bleu aurait été rejeté dans une direction perpendiculaire à cet axe. Alors l'observateur, en regardant les tubes suivant leur axe, aurait dû percevoir cette couleur rouge-jaune dans le cas où l'eau aurait été incolore par sa nature, sinon, dans le cas où l'eau est bleue de fondation, ces rayons rouge-jaune devaient être absorbés par le milieu liquide et être éteints pour l'œil de l'observateur. C'est bien là ce qui s'est produit, et l'on peut conclure que l'eau était vraiment bleue par elle-même et de plus que le phénomène de diffusion, si tant est qu'il se soit produit, n'a eu aucun effet appréciable.

Il importe, du reste, de se rendre un compte aussi exact que possible de l'intensité des couleurs que peut produire le phénomène de diffusion dans un liquide, afin de ne pas se tromper sur l'importance du rôle qu'il joue dans la coloration des eaux naturelles. À notre avis, cette importance a été exagérée. Voici une expérience qui justifie notre opinion.

Nous avons trouvé, après maintes recherches restées vaines, un liquide absolument *incolore* de nature, même sous une épaisseur de 5 mètres. C'est l'alcool amylique. Voilà le milieu qui va nous servir pour notre vérification.

En effet, si ce milieu incolore est optiquement vide, autant que possible du moins, la lumière blanche devra le traverser sans altération apparente, le liquide doit paraître incolore; d'autre part, si ce milieu n'est pas optiquement vide, la lumière blanche devra éprouver la diffusion, et dans le cas où celle-ci aurait une intensité réelle, le liquide devra paraître rouge-jaune dans la direction du rayon incident et bleuâtre dans une direction perpendiculaire à la première.

Eh bien, nous avons distillé et agité dans l'air du laboratoire

5 litres de cet alcool pendant plusieurs semaines en vue de lui faire engloutir autant de poussières microscopiques que possible. Examiné par la méthode de Tyndall, ce milieu s'illuminait : preuve certaine qu'il tenait des corps hétérogènes en suspension malgré son apparence de limpide parfaite pour l'œil; mais, examiné sur une épaisseur de 5 mètres à travers les tubes en verre, il n'a fait voir aucune trace ni de rouge, ni de jaune. La lumière en sortait aussi blanche qu'elle y entrait. En diminuant ou en augmentant l'intensité de l'éclairage, on n'a pas davantage pu faire apparaître de coloration. On doit conclure de là que les phénomènes de coloration dus à la diffusion de la lumière ne sont pas d'une grande intensité. *Provoqués seulement par une lumière puissante*, leur influence disparaît auprès des phénomènes de coloration dus à l'absorption quand l'éclairage est moins intense. Ainsi, par hypothèse, si un lac, au lieu d'eau, contenait de l'alcool amylique, toutes autres conditions restant les mêmes, cette masse de liquide nous apparaîtrait incolore ou à peu près : la lumière incidente éprouvant un affaiblissement partiel par sa réflexion sur les particules du liquide ou sur le fond serait renvoyée atténuée mais non colorée.

Il nous paraît donc établi que l'eau pure est bleue par elle-même : cette couleur ne provient pas de la diffusion de la lumière incidente sur des particules hétérogènes, mais elle est, comme le bleu du saphir, due à l'absorption des rayons les moins réfrangibles du spectre.

D'ailleurs, on n'a jamais vérifié immédiatement si la réflexion subie par la lumière au sein de l'eau donne vraiment du bleu.

On a conclu à ce résultat indirectement et par analogie, parce que la lumière émergeant de l'eau était polarisée. Cela ne suffit pas, à notre avis, à démontrer que la lumière réfléchie est bleue ; elle peut être bleue, mais elle ne l'est pas nécessairement. Elle le serait si l'expérience montrait que les rayons autres que le bleu sont ou bien incapables de se réfléchir dans les mêmes conditions que le bleu, ou tout au moins qu'ils ne sont pas polarisés. Or, M. Soret (*), en faisant passer par de l'eau douce douée d'un grand pouvoir d'illumination, un faisceau de lumière solaire décomposé par un prisme, a

(*) *Archives des sciences physiques et naturelles*, t. XXXIX, pp. 362 et 364.

obtenu une trace lumineuse présentant toutes les nuances juxtaposées du spectre. De plus, en opérant sur le lac de Genève, au moyen d'un appareil spécial comprenant un spectroscope à vision directe d'Hofmann et un nicol, il a observé que tous les rayons, quelle que soit leur réfrangibilité, sont partiellement polarisés. Or, tous ces rayons étant polarisés dans le même plan, il s'ensuit que la lumière blanche renvoyée par les eaux du lac est également polarisée, et que le phénomène de polarisation de l'eau ne permet pas de conclure avec certitude à une diffusion de la lumière ayant pour effet de produire, dans une direction déterminée, une illumination bleue.

Nous montrerons plus loin que, si même une diffusion de cette sorte avait lieu, son effet devrait nécessairement se compenser au sein du liquide. L'observateur ne serait donc pas en état de le constater. Ainsi, à notre avis, la propriété de l'eau d'être bleue de fondation doit intervenir seule, dans l'état actuel de nos connaissances, pour expliquer les phénomènes de coloration des mers et des lacs bleus. Il est facile de s'en convaincre, car on n'a, en somme, qu'à répondre aux questions suivantes :

1^o Pourquoi les régions profondes des mers et des lacs sont-elles bleues?

2^o Pourquoi les régions moins profondes sont-elles vertes au lieu d'être bleues?

3^o Pourquoi toutes les eaux ne sont-elles pas également bleues et certaines d'entre elles sont-elles lavées de blanc?

4^o Pourquoi leur nuance bleue change-t-elle avec l'énergie de l'éclairage, de manière à se montrer d'un bleu plus saturé quand la lumière incidente n'est pas trop vive?

5^o Pourquoi cette nuance est-elle influencée par l'état d'agitation ou de calme de la surface de l'eau, ou bien, ce qui revient à peu près au même, pourquoi change-t-elle avec la position de l'observateur?

Pour comprendre la portée de la première question, nous devons nous rappeler que si l'eau était optiquement vide, c'est-à-dire si elle ne renfermait aucune particule hétérogène, les régions profondes des mers et des lacs nous paraîtraient aussi noires que de l'encre, quelle que soit d'ailleurs leur couleur propre. Or, Tyndall et surtout Soret ont examiné les eaux naturelles sous le rapport de leur limpidité absolue; ils ont reconnu qu'aucune n'était optiquement vide. La lumière incidente blanche pénètre dans l'eau et se trouve réfléchie

sur les particules que l'eau tient toujours en suspension. Pendant son trajet, les moins réfrangibles des rayons qui la composent sont absorbés par l'eau bleue, et la lumière sort bleue, c'est-à-dire avec la couleur complémentaire des rayons perdus. Si les corps réfléchissants sont transparents, la lumière sortant des lacs devra être polarisée chaque fois que la direction de son incidence est simple. (Voir Soret, *Archives, loc. cit.*)

Nous avons mesuré, au moyen d'un photomètre spécial, l'intensité de la lumière émergeant de l'eau bleue. Nous ferons connaître plus loin les résultats, qui nous paraissent instructifs et probants.

Mais complétons notre examen. Les particules suspendues dans l'eau seront plus ou moins nombreuses, c'est-à-dire plus ou moins serrées, d'une mer à une autre, d'un lac à un autre, ou même seulement d'une région à une autre. Que résultera-t-il de là? On le verra sans peine.

Si les particules sont relativement nombreuses, un rayon de lumière incidente fera peu de chemin dans l'eau avant de rencontrer, dans la suite de ses réflexions, la particule qui le rejetera au dehors. Le bleu sera donc peu saturé : il sera comme lavé de blanc. Dans le cas contraire, le rayon parcourra une route plus longue dans l'eau et l'effet produit sera le même que si l'observateur examinait une colonne d'eau plus grande. Le bleu sera plus saturé, plus foncé même.

Remarquons encore que, grâce à ces réflexions multipliées, l'éclaircissement apparente de l'eau ne doit pas nécessairement venir d'une très grande profondeur. Il se produit un phénomène analogue à celui que tous les touristes ont observé lorsqu'ils ont traversé, sur les montagnes, des champs de neige récemment tombée, c'est-à-dire formés de neige en petits cristaux primitifs et non encore condensés en grains de névé plus gros. Alors on voit chaque trou produit en enfouissant le manche du piolet dans cette neige, illuminé par la plus belle lumière bleue. Ce bleu ne vient évidemment pas des profondeurs de la glace ou de la neige, mais il est produit parce qu'un rayon de lumière blanche, avant de pénétrer dans l'œil du touriste, a subi un million de réflexions à la surface des petits cristaux de neige, et qu'à chacune de ces réflexions sur un corps bleu il a perdu une partie de ses rayons rougeâtres, de manière à devenir de plus en plus bleu.

C'est ainsi, pensons-nous, que l'on peut comprendre pourquoi les

eaux de certains torrents des montagnes sont d'un beau bleu dont la saturation ne paraît pas en rapport avec la profondeur. Le Tessin nous montre, dans son trajet d'Airolo à Bellinzona, toute une suite d'exemples de ce fait.

Ainsi s'explique aussi pourquoi un objet clair, une rame, par exemple, plongé à peu de profondeur dans l'eau d'un lac bleu, paraît bleu, bien que l'épaisseur d'eau qui le couvre soit par elle-même insuffisante pour révéler le bleu. C'est que la lumière renvoyée par l'objet n'a pas seulement traversé la petite épaisseur depuis la surface de l'eau à l'objet, mais elle vient aussi, par réflexion, des régions latérales, et c'est de là qu'elle amène le bleu.

Si ces distances latérales ne sont pas suffisantes, comme cela est souvent le cas pour l'eau de certaines parties des bords d'un lac ou de la mer, le phénomène se compliquera. La lumière émanant de ces points sera nécessairement moins saturée de bleu, même si le fond de l'eau est blanc. Or, nous avons dit plus haut que l'eau absorbait avec grande facilité les rayons les moins réfrangibles, les rayons rouges, puis les autres, de plus en plus difficilement, jusqu'aux rayons bleus; donc, dans une couche d'eau de faible épaisseur, les rayons les moins réfrangibles ne seront pas encore éteints suffisamment et la lumière paraîtra verte. C'est très probablement pour cela que les vagues de la mer bleue sont vertes : on les regarde, en effet, par transparence sous une épaisseur relativement faible. Il y a encore d'autres causes qui agissent pour faire virer au vert la couleur bleue de l'eau, nous les rencontrerons plus loin ; mais nous avons tenu à ne pas omettre celle-ci, parce qu'elle a été formulée d'abord par Beetz (*), si nous ne nous trompons, et acceptée comme exacte par Tyndall (**) et par Soret (***) .

Mais ce n'est pas tout, l'explication des phénomènes de coloration de l'eau ne peut être donnée exclusivement par la physique. Elle réclame aussi le concours d'un autre ordre de connaissances : celui de la *perception des sensations*. Nous devons en tenir compte pour

(*) *Annales de Poggendorff*, t. CXV, p. 437.

(**) *Revue scientifique* (2), t. I, p. 66.

(***) *Archives des sciences physiques et naturelles* (3), t. XI, p. 276.

expliquer les changements de nuances du bleu de l'eau avec l'intensité de la lumière incidente.

Les expériences et les observations qui ont été faites sur la sensibilité, surtout les essais de mesure des sensations, ont montré qu'une sensation est en relation étroite avec l'état d'impression préalable dans lequel se trouve l'organe qui nous la fait percevoir (*).

Les mesures opérées ont permis de donner une forme précise à cette proposition qui est connue sous le nom de loi de Weber : « La sensation est proportionnelle au logarithme de l'excitation. » Ou bien encore : « Tout accroissement constant de la sensation correspond à un accroissement d'excitation constamment proportionnel à celle-ci. »

Ainsi l'expérience a appris que l'on ne perçoit la différence de deux poids que si l'un dépasse l'autre d'une certaine quantité : un dix-septième environ. Ceci veut dire que l'on s'apercevra de la différence d'un gramme si l'on compare des poids de 17 et de 18 grammes, d'un kilogramme si l'on compare des poids de 17 et 18 kilogrammes. Mais on ne s'apercevra pas d'une différence d'un gramme ajouté à un poids d'un kilogramme.

On n'entend voler une mouche que dans le silence ; l'odeur de la violette n'est plus perceptible quand on est saisi par celle de l'ammoniaque, et la lumière d'une bougie perd son éclat, pour nous, le jour, pour devenir même nulle en plein soleil.

De même, si la loi de Weber est exacte, la sensation d'une couleur doit s'éteindre quand l'œil est fortement excité par la perception d'autres couleurs ou même fortement ébranlé par la lumière blanche.

Nous avons tenu à vérifier le fait par l'expérience.

Pour cela, nous avons concentré sur la fente du collimateur d'un spectroscope, destiné d'ordinaire à l'analyse spectrale, la lumière du soleil à l'aide d'une lentille convexe de 20 centimètres de diamètre. Nous produisions de cette manière un spectre d'une intensité lumineuse excessive. Eh bien, en plaçant l'œil à la lunette du spectroscope, on ne voyait qu'une bande extrêmement lumineuse, *presque*

(*) Notre confrère M. Delboeuf a fait de cette question une étude approfondie. On lira avec intérêt, et avec plaisir, ses travaux publiés par l'Académie dans les tomes XXIII et XXIV des *Mémoires* in-8°.

blanche, dans laquelle il était d'autant plus difficile de distinguer des couleurs que l'intensité lumineuse était elle-même plus grande. Bien mieux, on ne saisissait même plus, pour ainsi dire, de différence dans l'intensité lumineuse relative des différentes régions de cette bande. Nous ajouterons encore que les parties décrites comme *obscures* dans le spectre s'étaient illuminées aussi : *elles étaient visibles*, mais de la même teinte que leurs voisines. En un mot, on voyait une bande lumineuse presque indéfinie dans les deux sens.

Ainsi, dans le spectre lui-même, la perception des couleurs, quelles qu'elles soient, s'efface ou se trouble quand l'œil est excité par une trop forte lumière. En faisant usage d'un spectroscope à quatre prismes, l'effet a été fortement atténué — ce qui devait être — parce que la lumière perdait son intensité en s'étalant sur une surface plus grande.

Ce point acquis, il devient évident que si nous contemplons l'eau d'un lac bleu par une journée claire, quand le soleil darde ses rayons et que notre œil se trouve trop fortement excité, la sensation de bleu sera moins vive : le lac nous paraîtra plus blanc. A cette cause d'affaiblissement du bleu vient s'ajouter, bien entendu, celle qui résulte du plus ou moins de limpidité de l'eau. Nous devons donc dire que la sensation bleue maxima qu'une eau pourra produire en nous est étroitement liée au degré d'éclairage et à l'état d'excitation préalable de notre œil.

Les effets observés selon les heures de la journée où se font les observations, selon l'état plus ou moins couvert du ciel, sont, en résumé, la résultante d'une action physique et d'une action psychique.

Mais l'état de calme ou d'agitation de la surface de l'eau modifie aussi la perception de la couleur bleue, surtout par un temps serein. C'est que, pour une position donnée de l'observateur, les rides ou les vagues de la surface de l'eau ont chacune leur point brillant; cette illumination, provoquée par la réflexion de la lumière à la surface de l'eau, vient rencontrer celle qui émane du sein de l'eau elle-même. Selon que la première l'emporte sur la seconde ou qu'elle lui est inférieure, le bleu de l'eau sera plus ou moins lavé de blanc. Enfin, si l'œil de l'observateur reçoit aussi la lumière qui a traversé les rides ou les vagues transparentes, les tons verts viendront alors se marier, pour lui, aux nuances bleues du fond.

Ainsi s'expliquent d'une manière simple les phénomènes variés de coloration des eaux bleues.

Nous pouvons passer immédiatement à la seconde partie de notre sujet : l'origine de la couleur verte de certaines eaux.

H. Sainte-Claire Deville (*) et Wittstein (**) avaient cru trouver cette origine dans la composition chimique des eaux vertes. Celles-ci renfermaient, en proportions plus ou moins grandes, des corps jaunes ou bruns, soit des composés du fer, soit des substances chimiques qui retiennent les rayons bleus de la lumière blanche, tandis que l'eau elle-même retient les rayons jaunes ou rouges. De cette manière, l'eau laisserait passer en majeure partie les radiations du milieu du spectre : en un mot, elle serait verte.

Cette explication n'a rien que de très rationnel, et, dans bien des cas, elle est fondée ; mais on la trouve souvent inopérante. C'est là ce que nous avons montré dans notre premier travail sur la matière. Nous n'y reviendrons pas ici et nous nous bornerons à dire, pour motiver notre avis, que d'après Wittstein lui-même, les eaux du lac de Stärnberg, quoique vertes, ne laissent cependant à l'évaporation aucun résidu coloré en jaune ou en brun.

L'explication proposée n'a donc pas un caractère de généralité suffisant.

Comme nous l'avons déjà dit, pour nous, la véritable raison de la couleur verte doit être cherchée dans les propriétés optiques des milieux troubles de nature spéciale. Nous allons procéder rapidement à leur étude.

L'expérience prouve qu'un liquide tenant en suspension des particules solides, suffisamment nombreuses, d'une ténuité telle que le filtre ne les retient plus, se comporte comme un milieu opaque : la lumière ne peut pas traverser une colonne assez grande de ce milieu ; celui-ci paraît donc noir. C'est le résultat que l'on obtient avec l'eau claire de la Meuse, par exemple, quand on l'examine au moyen d'un tube de 5 mètres de long.

Mais si l'on dilue ce milieu trouble au moyen d'eau pure, aussi

(*) *Annales de chimie et de physique* (3), t. XXIII, p. 32.

(**) *Vierteljahrsschrift für pr. Pharmacie*, t. X, p. 342.

l'impide que possible, en ayant soin de conserver à la colonne liquide sa longueur (*), on observe qu'à partir d'un certain moment la lumière parvient à passer par le tube; mais on n'a pas affaire à la lumière blanche atténuée de la source, elle est fortement colorée en rouge, en orangé ou en jaune, selon la nature et la grosseur des particules qui troublent l'eau et aussi selon l'épaisseur du milieu.

Si l'on dilue davantage le milieu trouble, on observe que la lumière transmise acquiert des tons de plus en plus verts; elle est même d'un vert franc pour un degré de dilution donné. Si l'on continue encore à diluer le milieu, on voit la couleur verte virer de plus en plus vers le bleu, la couleur propre de l'eau, et finalement l'atteindre si la dilution est extrême.

Nous nous sommes assuré (**) que ces changements optiques ne variaient pas en qualité avec la nature chimique des matières constitutantes du trouble : la craie, l'argile, la silice donnent les mêmes résultats. L'état solide ou liquide est même indifférent. Ainsi les gouttelettes microscopiques d'alcool amylique qui restent en suspension dans l'eau, en lui donnant le ton louche bien connu, permettent de reproduire ces phénomènes avec une égale facilité. Il est bien entendu, toutefois, que ces matières « troublantes » devront être incolores.

On le voit, on peut reproduire, dans le laboratoire, au moyen de quelques litres d'eau et d'un rien de matières hétérogènes, toutes les nuances observées dans les eaux naturelles.

On pourrait déjà conclure de là que les eaux vertes, jaune verdâtre, etc., sont simplement des milieux plus troubles que les eaux bleues.

Il importe cependant d'examiner la question d'une manière plus complète; nous pourrons alors donner en connaissance de cause, ainsi que nous l'annoncions plus haut, les motifs pour lesquels nous pensons, contrairement à M. Soret, que l'influence de la « diffusion » de la lumière n'a pas une grande importance pour la production de

(*) Dans le cas où l'on n'aurait pas pour but d'étudier l'influence de la couleur propre de l'eau, on pourrait se borner à diminuer la longueur du tube; ce qui peut être plus commode.

(**) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. V, 1883.

la couleur *bleue* des eaux, mais qu'elle en a une capitale pour la formation des autres teintes (*).

Si au lieu d'examiner un liquide trouble à travers un tube noir ci extérieurement, c'est-à-dire dans la direction de la lumière transmise, on le place dans les conditions permettant de le regarder dans une direction perpendiculaire à la première, on constate alors qu'il émet une lumière bleuâtre. Celle-ci se voit d'autant mieux que l'on prend plus de soin de protéger l'œil contre la lumière transmise; en outre, tandis qu'elle est faible dans un milieu trouble dû la craie, elle est beaucoup plus accusée quand le trouble est dû à un léger précipité d'alumine.

Ce fait peut avoir une conséquence importante. En effet, au sein d'une eau naturelle, chaque élément de volume du liquide trouble ne sera pas seulement alors une source de lumière rouge-jaune, mais encore une source de lumière bleue. Le phénomène de coloration du lac est donc plus compliqué que nous ne l'avons supposé. Pour s'en convaincre, il suffit de faire attention que la lumière rouge-jaune peut être absorbée par l'eau bleue du lac, qu'elle peut être éteinte en un mot, tandis que la lumière bleue traversant librement le liquide

(*) Les phénomènes de coloration dus aux milieux troubles ont été observés par toute personne qui a eu l'occasion de faire des précipités chimiques; M. E. Brücke en a donné une étude dans les *Annales de Poggendorff*, t. LXXXVIII, p. 363. Mais je pense avoir été le premier à démontrer leur rôle dans la production des teintes brunes, jaunes et vertes des eaux. (Voir mon travail sur *La couleur des eaux* de 1883, *loc. cit.*) Aussi, mon étonnement a été grand en lisant, dans le *Journal de Genève* du 5 août 1883, une chronique scientifique de M. Emile Yung où figure ce passage: « Quoique d'ingénieuses expériences, faites il y a deux ans par un savant belge, M. Spring, aient montré que l'eau pure est bleue lorsqu'on l'observe sur une épaisseur de 5 à 10 mètres, il est incontestable que les particules que l'eau peut tenir en suspension contribuent à produire les variations de teintes vertes, grises ou jaunâtres, que nous offrent les lacs et les mers. »

C'est-à-dire que j'aurais dénié l'influence des particules en suspension pour produire la couleur verte, alors que je pense avoir cependant été le premier à la reconnaître.

Je ne me doutais pas que la rédaction de mon travail avait été obscure au point qu'on a pu lire le contraire, non pas des pensées, mais des faits qui y sont exposés. C'est d'autant plus regrettable que l'opinion du chroniqueur du *Journal de Genève* s'est répandue. Je suis donc doublement heureux de l'occasion qui m'est offerte d'exprimer à nouveau mes idées et de combattre des erreurs qui tendaient à s'enraciner.

viendrait renforcer pour notre œil la couleur bleue naturelle de l'eau. De cette façon, l'eau quoique trouble pourrait ne pas paraître verte; cette dernière couleur ne serait sensible que dans le cas particulier où le bleu de l'eau n'éteindrait pas complètement le rouge-brun. Alors, en effet, le résidu de rouge-brun pénétrant dans l'œil en même temps que le bleu de l'eau provoquerait la sensation du vert.

Mais voici ce que l'on observe dans le laboratoire, au moyen d'un milieu trouble.

Les rayons bleus et rouge-jaune produits par la diffusion de la lumière blanche sont, à la vérité, complémentaires sous le rapport de leur qualité, mais non sous le rapport de leur quantité. Il y a plus de rouge-jaune que de bleu. Les rayons rouge-jaune et les rayons bleus n'ont pas, chacun, une direction déterminée, les empêchant d'arriver ensemble dans l'œil. Une comparaison nous permettra de rendre plus clairement notre pensée : si l'on faisait passer un faisceau de lumière blanche par une infinité de petits prismes, on ne pourrait observer de dispersion de la lumière qu'à la condition que ces prismes élémentaires fussent orientés de manière que la figure résultant de leur orientation répondît encore à la définition du prisme.

Or, l'expérience permet de constater qu'un milieu trouble, vu dans de la lumière diffuse, n'est jamais incolore, dans la profondeur, mais teinté de rouge ou de jaune plus ou moins foncé, selon la nature et la ténuité des grains suspendus dans le liquide.

A la vérité, si le trouble est grossier ou s'il est trop fort, mais dû à une matière incolore par elle-même, le milieu paraîtra blanc par réflexion; mais ce cas sort autant de la question que celui de l'opacité que nous avons rencontré à l'occasion de l'illumination d'un liquide trouble par la lumière transmise.

La surface du milieu présente encore comme une fluorescence bleuâtre, mais un examen un peu attentif montre à l'évidence que ce bleu, qui ne vient vraiment que de la couche superficielle du liquide, n'est en aucune relation de puissance avec le jaune appartenant à la masse.

Tyndall avait du reste déjà observé cette extinction du bleu sitôt que la lumière incidente n'a plus une direction définie, puisqu'il nous dit que le bleu de ces nuages naissants ne peut être observé que si l'on supprime tout éclairage latéral.

Il en résulte donc que les milieux troubles, dus à des matières suffisamment fines pour ne pas se déposer par le repos, ne produisent pas seulement une diffusion simple de la lumière blanche, mais qu'ils absorbent et éteignent une partie des rayons bleus. En un mot, on doit les considérer comme une source de lumière jaune.

Appliquons ce fait important à notre étude de la couleur des eaux.

Nous préluderons toutefois à cette étude par l'examen d'un cas simple, idéal.

Nous supposerons un milieu trouble, d'une étendue horizontale indéfinie et d'une profondeur également indéfinie, formé par un liquide incolore de nature, et nous nous demanderons de quelle couleur ce milieu serait illuminé par la lumière du jour (*).

La lumière blanche incidente sera en partie réfléchie et en partie décomposée en bleu et en rouge-jaune. Nous pouvons donc décomposer, par la pensée, le milieu donné en trois couches : une couche de fond, blanche, une couche rouge-jaune et une couche bleue optiquement moins épaisse que la précédente. Eh bien, les rayons bleus composant la lumière de la couche blanche seront absorbés par la couche rouge-jaune ; les rayons rouge-jaune traverseront la couche rouge-jaune, mais ils seront en partie absorbés par la couche bleue. En somme, la lumière sortant du milieu moyen sera verte, mêlée de plus ou moins de rouge-jaune, mais elle ne montrera pas de bleu. Tout au plus restera-t-il incertain si les couches superficielles ne présenteront pas un reflet léger de bleu, surtout quand les rayons de lumière incidente seront bien parallèles entre eux. Toutefois, ce cas tendra à se produire d'autant moins que l'excès du jaune sur le bleu sera plus grand.

Il résulte nécessairement de là, pensons-nous, que le bleu d'une nappe d'eau de la nature ne pourrait être dû à la diffusion que si celle-ci n'engendrait pas en même temps du rouge-jaune.

L'expérience montrant le contraire, il nous est impossible de partager l'opinion de M. Soret sur la matière et d'attribuer une grande importance à l'influence de la diffusion de la lumière par les particules en suspension dans le jeu de la coloration bleue de l'eau.

Nous voici maintenant préparés à aborder le cas réel, celui où le

(*) Ce serait le cas d'un lac formé d'alcool amylique trouble.

liquide constituant le milieu trouble n'est plus incolore, mais bleu de fondation.

Le trouble dû aux matières en suspension pouvant être plus ou moins accentué, nous aurons plusieurs cas à examiner.

Si le trouble est fort, la lumière incidente ne pénétrera pas profondément dans l'eau; ceci nous dit déjà qu'elle n'en pourrait sortir très bleue, même en dehors de toute raison d'altération de cette couleur. En outre, la diffusion sera intense (nous continuons à faire abstraction du cas grossier où les particules en suspension sont volumineuses au point de réfléchir la lumière sans diffusion), il y aura relativement beaucoup de bleu et de rouge-jaune formé; or, le bleu étant compensé par une partie de rouge-jaune, le résidu de cette dernière couleur devra être pris seulement en considération. Celui-ci ne sera que faiblement absorbé par le milieu; cela étant, l'œil de l'observateur ne percevra d'autre couleur que ce jaune foncé, sans presque de mélange de vert et encore moins de bleu, la sensation de cette couleur étant rendue impossible par l'excitation trop forte du jaune foncé.

Ainsi, les eaux d'une limpidité insuffisante paraîtront sans couleur propre, elles n'émettront que du jaune plus ou moins foncé, auquel viendra se marier évidemment la couleur des particules en suspension si celles-ci ont une couleur propre. C'est bien là ce que chacun de nous a pu observer.

Si, en deuxième lieu, le trouble de l'eau est moins fort, la lumière fera un plus grand chemin dans l'eau; la compensation du bleu de diffusion et d'une partie du rouge-jaune aura nécessairement lieu comme tantôt, mais le résidu jaune arrivera à l'œil plus atténué. L'eau sera verte.

Ainsi, les eaux vertes sont aussi nécessairement des eaux troubles, mais d'un trouble incomparablement plus faible. Il est évident que la teinte plus ou moins jaune verdâtre de ces eaux dépendra de leur degré de trouble. C'est bien ce que l'on observe : le lac de Brienz, beaucoup moins limpide que le lac de Zurich ou de Lucerne, présente des tons d'un vert plus jaunâtre, bien que cependant les particules entraînées par l'Aar qui alimente le lac ne soient pas plus colorées par elles-mêmes que celles déversées par la Reuss dans le lac de Lucerne.

Enfin, si la limpidité de l'eau est plus grande encore, l'excès des

tons jaunes se réduit davantage et la couleur fondamentale de l'eau se montrera de plus en plus pure.

Nous avons voulu vérifier ces conclusions, autant que possible par une observation directe, et nous voudrions faire part encore des résultats obtenus avant d'abandonner cette tribune. Ils viennent complètement à l'appui de ce qui précède.

Si les considérations précédentes sont exactes, il faut nécessairement que les eaux des lacs soient lumineuses, c'est-à-dire qu'elles renvoient, en la distribuant dans tous les sens, la lumière incidente; en outre, toutes choses restant égales d'ailleurs, une eau verte devra être plus lumineuse qu'une eau bleue. Car dans une eau verte la lumière parcourt un chemin moins long avant d'être rejetée au dehors.

On pourra s'assurer facilement de la chose par une mesure photométrique de la lumière émise par des lacs différemment colorés.

Nous avons fait usage, à cet effet, du photomètre de Bunsen, auquel nous avons donné une disposition particulière nécessitée par les conditions spéciales où nous devions opérer.

L'appareil se composait d'un tube en métal noirci à l'intérieur, de 25 millimètres de diamètre et de 70 centimètres de long. L'une des extrémités du tube était fermée par un plan de verre pour permettre de plonger l'appareil dans l'eau et se mettre ainsi à l'abri de la lumière réfléchie par la surface de l'eau; l'autre extrémité était fermée par une calotte concave de métal percée d'un petit trou et servant d'oculaire. A 12 centimètres de cet oculaire, le tube était divisé en deux parties par le diaphragme de papier portant une tache de paraffine translucide, qui constitue le photomètre proprement dit de Bunsen.

En plongeant ce tube tel qu'il vient d'être décrit dans l'eau d'un lac, on peut déjà s'assurer que l'eau se comporte comme si elle était lumineuse, puisque la partie translucide du papier se détache en blanc sur le fond non translucide, mais on n'est pas encore en état de mesurer sa lumière, c'est-à-dire de faire une comparaison avec une autre source.

Le seul point de comparaison à choisir est nécessairement la lumière du jour elle-même, car on obtient alors un rapport entre l'intensité de la lumière éclairant le lac et la lumière émanant de l'eau. Les rapports obtenus pour différents lacs sont évidemment comparables

entre eux à leur tour et fournissent les renseignements cherchés.

A cet effet, une fenêtre était pratiquée au-dessus du papier taché, et une coulisse, munie d'un repère passant devant une échelle graduée, permettait de l'ouvrir plus ou moins. Quand cette fenêtre était tout ouverte, la tache translucide du papier paraissait obscure sur fond blanc; puis en la fermant avec précaution on pouvait graduer l'ouverture de manière à faire cesser le contraste, c'est-à-dire à éclairer le papier également sur ses deux faces. On obtenait le rapport cherché des intensités lumineuses en comparant la grandeur des deux surfaces lumineuses par lesquelles la lumière ouvrait sur la surface du papier.

L'expérience ayant montré que les mesures étaient incertaines quand on faisait arriver la lumière du ciel directement dans l'appareil, on a toujours opéré en dirigeant la fenêtre non pas vers le ciel, mais sur un fond blanc (une feuille de papier placée toujours à la même distance sur la banquette du bateau servant aux observations).

Ceci posé, nous avons choisi comme type d'un lac bleu le petit lac bien connu de la vallée de la Kander, à mi-chemin entre Frutigen et Kandersteg, puis, comme type d'un lac vert, le lac de Lucerne, et enfin, comme lac vert jaunâtre, le lac de Brienz.

Voici les résultats obtenus :

Sur le lac bleu, le papier du photomètre était également éclairé sur ses deux faces quand les surfaces éclairantes avaient respectivement 415 millimètres carrés et 41 millimètres carrés. Or,
 $41 : 415 = 0.099$; donc, la lumière émise par le lac était environ le dixième de la lumière incidente.

Ces nombres, comme les suivants, sont une moyenne de plusieurs observations.

Sur le lac de Lucerne, l'égalité était obtenue avec des surfaces

$$415 \text{ et } 45 \text{ d'où } 45 : 415 = 0,108$$

et sur le lac de Brienz par

$$415 \text{ et } 52,5 \text{ d'où } 52,5 : 415 = 0,126.$$

Il ressort de là que le lac le plus lumineux est le lac le plus jaune

et le lac le moins lumineux, le lac le plus bleu. Si l'on pose la lumière du lac bleu égale à l'unité, on obtient le rapport

$$1 : 1,694 : 1,272.$$

Nous n'attachons pas grande importance à la valeur absolue de ces nombres, que des mesures plus exactes viendront certainement modifier ; mais nous pensons qu'ils démontrent d'une manière suffisante l'inégalité de l'illumination des eaux des lacs ainsi que l'extinction plus grande de la lumière dans les eaux bleues, conformément à ce que nous avons établi plus haut (*). Ils montrent aussi pourquoi les eaux de la nature paraissent encore douées d'une certaine fluorescence ; ils nous expliquent enfin les jeux de lumière que l'on observe dans les ombres d'un bateau, surtout si celui-ci est de couleur foncée. C'est qu'alors l'éclairage d'aplomb étant atténué, l'illumination des eaux est presque directement perceptible.

En résumé, s'il était possible d'éloigner de notre œil la lumière du jour pendant que celle-ci inonde la nature de ses rayons, les lacs et les mers nous apparaîtraient comme de véritables foyers de lumière, et l'on peut dire qu'ils contribuent à embellir la nature mieux que les glaces ne rehaussent le faste des salons d'un palais.

(*) L'état serein ou couvert du ciel nous a paru apporter peu de changements à ces rapports ; mais quand le photomètre n'était plus plongé et que la lumière réfléchie directement par l'eau venait dans l'appareil, il fallait ouvrir la fenêtre de plus du double pour rétablir l'égalité de lumière, même en plaçant l'appareil dans la direction des rayons incidents. Dans la direction des rayons reflétrés, toute mesure était impossible.

Voici encore quelques résultats obtenus à l'aide de ce photomètre ; nous ne les donnons qu'à titre de curiosité, car ils s'écartent de notre sujet. Un nuage blanc est environ vingt-cinq fois plus lumineux que l'eau du lac de Brienz ; un nuage noir a présenté sensiblement la même intensité lumineuse que l'eau elle-même et le bleu du ciel ne nous envoie pas beaucoup plus de lumière qu'un nuage noir, dans une direction perpendiculaire au soleil. La lumière réfléchie par une forêt de sapins est à peu près la moitié de celle renvoyée par l'eau.

Sur le rôle des courants de convection calorifique dans le phénomène de l'illumination des eaux limpides.

*(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 2^e sér., t. XXXI, pp. 95-118
et Archives des sciences physiques et naturelles, 4^e période, t. I, mars 1887.)*

La question de la couleur des eaux limpides des lacs et des mers a déjà occupé souvent les physiciens. Elle paraît résolue dans ses parties fondamentales, mais elle présente encore plus d'un côté douteux, pour ne pas dire obscur. Par exemple, on n'est pas encore d'accord sur les causes de l'illumination des eaux. Je me propose de faire connaître, dans cette note, des expériences nouvelles qui, je le pense du moins, pourront contribuer à la solution du problème.

L'origine et le but de ces expériences seront plus aisément compris si, à la suite d'une courte esquisse historique, on se rappelle l'état actuel de la question. On trouvera les détails complémentaires dans les travaux que j'ai publiés en 1885 et 1886 sur la matière (*).

Il y a près de cinquante années, Bunsen a montré que l'eau pure est bleue si on la regarde sous une épaisseur suffisante. Cette observation a fait comprendre pourquoi certaines eaux naturelles paraissent colorées. Toutefois, quand Tyndall eut démontré que le bleu du ciel pouvait ne pas être la couleur du gaz de notre atmosphère, mais le résultat de certaines réflexions subies par la lumière du soleil sur des particules transparentes très ténues, l'origine du bleu de l'eau des

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique* (3), t. V, pp. 55-84, et t. XII,
pp. 814-857.

lacs et des mers a été de nouveau mise à l'étude. Soret et Hagenbach ont constaté alors, les premiers, que la lumière bleue émise par certains lacs était polarisée comme la lumière du firmament. On a donc cru à une similitude d'origine, au moins pour une forte partie, entre le bleu de l'eau et celui du ciel. D'autres travaux, parmi lesquels il suffit, pour le moment, de citer ceux d'Arago et de A. Hayes, donnèrent à penser aussi que l'eau n'était pas une matière possédant une couleur propre, mais qu'elle paraissait colorée par suite de phénomènes physiques dont elle pouvait être le siège, ou bien par suite de son mélange avec des matières étrangères.

Je me suis assuré alors par des expériences nombreuses que cette dernière opinion était erronée, c'est-à-dire que l'observation de Bunsen était d'une exactitude incontestable : l'eau est bien une substance bleue par elle-même.

Il se posait alors une question complémentaire importante pour la physique du globe, celle de savoir à quelle cause on devait attribuer la diversité des teintes des eaux des lacs et des mers.

On a cru trouver la solution de cette question dans la présence de matières organiques déversées dans les lacs par les ruisseaux où les rivières qui ont coulé sur des terrains riches en substances humiques.

Ces matières, dont la couleur propre serait le jaune ou le brun, feraient virer la lumière bleue transmise par l'eau, au vert plus ou moins mêlé de jaune. Cette explication bien simple, qui est due surtout à Wittstein, est néanmoins insuffisante et souvent même en défaut; on trouvera les motifs de cette opinion aux pages 62 à 63 de mon article de 1883.

J'ai montré alors que la couleur verte pouvait avoir une origine indépendante de la couleur des matières organiques dissoutes. Il suffit que les eaux qui ne sont pas bleues renferment une proportion plus ou moins grande de particules solides, incolores par elles-mêmes, de dimensions si petites qu'elles ne se déposent presque plus par le repos et constituant, par conséquent, un milieu trouble particulier. Ce milieu trouble est caractérisé, au point de vue optique, par la propriété d'offrir moins de résistance au passage des rayons peu réfrangibles, c'est-à-dire des rayons rouges et jaunes, tandis qu'il réfléchit les rayons à ondes courtes qui produisent, sur notre œil, la sensation du bleu ou du violet. Si l'on regarde, par

conséquent, un source de lumière blanche au travers d'un tel milieu, on recevra l'impression du jaune plus ou moins orangé, tandis que si la lumière est perçue après réflexion sur ce milieu, elle paraîtra bleuâtre.

Il est donc évident que si une eau contient de ces particules en suspension, elle paraîtra d'autant plus verte et même d'autant plus jaunâtre que la proportion des particules sera plus grande : la lumière arrivant à l'observateur par *transmission*, sera composée du bleu propre de l'eau et du jaune orangé résultant du trouble. On conçoit qu'une multitude de teintes sont possibles depuis le *bleu* jusqu'au *brun* plus ou moins sombre, en passant, naturellement, par les diverses nuances du *vert*. Le bleu dû à la réflexion de la lumière sur les particules en suspension s'ajoutera nécessairement au bleu de l'eau, mais comme son intensité est loin de compenser le jaune orangé de la lumière transmise, son influence ne dominera pas.

J'ai montré par des mesures photométriques, exécutées en 1886 sur divers lacs de la Suisse, qu'en effet les lacs de couleur verte réfléchissent une proportion plus grande de la lumière incidente que les lacs à eau bleue, la lumière du jour se trouvant renvoyée plus complètement par ces particules. Le lac de Brienz (*vert, peu limpide*) renvoie 12.6 % de la lumière incidente, tandis que le Blauensee de la vallée de la Kander, qui est d'un bleu très pur, n'en renvoie que 9.9 % (*).

Mais c'est ici que se présente la difficulté annoncée dans les premières lignes de cette note.

Une masse d'eau ne pourra être d'un bleu pur que si elle ne renferme aucun trouble. Or, si l'eau est vide physiquement, elle ne doit réfléchir aucune lumière : un lac ou une mer assez profonds pour absorber tous les rayons lumineux devront paraître noirs et non bleus. Cette conclusion est contraire à l'observation : la Méditerranée, par exemple, est d'un bleu plus pur et plus intense dans les parties profondes; il en est de même du lac de Genève.

On est donc obligé d'admettre que même les eaux les plus limpides en apparence ne sont pas optiquement vides. Sur ce point, tout le monde est d'accord; mais il en est autrement sur la question

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique* (3), t. XII, p. 856, 1886.

de savoir quelle peut être la cause du trouble insaisissable des eaux limpides.

Pour Tyndall et surtout pour Soret (*), ce trouble serait encore dû à la présence de particules matérielles invisibles que l'eau tiendrait toujours en suspension et qui serait la cause de l'*illumination* des eaux bleues dans la nature.

Je n'insisterai pas sur ce que cette supposition peut avoir de gratuit, je dirai même d'arbitraire. Elle ne pourra être regardée comme la véritable cause de l'illumination de l'eau que le jour où la réalité du trouble matériel de l'eau aura été prouvée par un autre fait que l'*illumination elle-même*, sinon elle partagerait le caractère d'une pétition de principe. Aussi bien a-t-elle déjà été mise fortement en doute, en 1869, par Lallemand (**), qui a montré que l'illumination des liquides éclairés par de la lumière polarisée a lieu presque exclusivement dans le plan de la polarisation et non dans un autre, fait qui paraît difficile à concilier avec la réflexion sur des particules matérielles douées de moins de transparence que l'eau elle-même. En outre, Lallemand a constaté l'illumination de corps solides parfaitement homogènes, tels que le *croïen* ou le *flint* employés par les opticiens.

Il y a une remarque plus importante à faire. Si l'eau bleue tenait en suspension assez de particules pour être illuminée, tout en restant bleue, autant ou à peu près, qu'une eau verte, elle serait un milieu trouble qui n'absorberait pas toujours les ondes les plus courtes, ce qui est contraire à l'observation. Brücke (***) a déjà constaté que cette absorption est au contraire d'autant mieux caractérisée que le trouble est plus fin, et je me suis assuré, de mon côté, de l'exactitude du fait.

En présence de ces contradictions, j'ai cru qu'il pouvait être intéressant de contrôler, par l'expérience, la supposition de Tyndall et de Soret, et de compléter à cet égard mes recherches sur la couleur de l'eau. Ce sont les résultats de cette étude qui se trouvent décrits dans les pages suivantes.

Je me suis proposé de m'assurer d'abord s'il est possible de con-

(*) *Archives des sciences physiques et naturelles*, 1884, t. XI, pp. 276-296.

(**) *Comptes rendus*, t. LXIX, pp. 189, 282, 917 et surtout 1294.

(***) *Annales de Poggendorff*, t. LXXXVIII, p. 363, 1853.

stater la présence de particules matérielles dans de l'eau purifiée avec les plus grands soins et maintenue à l'abri du contact de l'air.

A cet effet, j'ai essayé de vérifier si la limpidité de l'eau diminue avec l'épaisseur en même temps que sa transparence faiblit par suite de l'absorption de la lumière.

On sait, pour ce qui concerne l'air, que les poussières fines à la présence desquelles on a attribué l'illumination de l'atmosphère, ne produisent pas d'effet visible dans une masse d'air relativement faible. Pour les constater alors, il faut l'aide d'un éclairage puissant. La diffraction les signale, dans ce cas, à l'œil de l'observateur et les montre s'agitant dans tous les sens. Mais si l'on considère l'air sous une épaisseur suffisante, on saisit la présence de ces corpuscules parce que l'air perd de sa transparence. Les détails d'une montagne lointaine, par exemple, sont de plus en plus confus ou effacés, à mesure que l'atmosphère est moins pure. Les objets paraissent alors plus éloignés. Quand la pluie a entraîné et précipité sur le sol ces corpuscules invisibles, l'air est plus limpide; les objets à l'horizon paraissent comme rapprochés (*).

La perte de transparence due aux corpuscules en suspension doit, selon toute apparence, être bien autrement sensible dans l'eau parce que l'illumination de l'eau est, à égalité de volume, considérablement plus grande qu' celle de l'air. C'est cette conjecture qui m'a guidé. Le trouble de l'eau peut sans doute apparaître sous une épaisseur suffisante, alors qu'une couche de quelques mètres semble encore limpide.

J'ai donc monté, pour les observations, sur un échafaudage spécial, deux tubes de *vingt-six mètres* de long qui pouvaient, au besoin, être placés bout à bout de manière à réaliser une couche de liquide de *cinquante-deux mètres* d'épaisseur. Les tubes étaient formés de tronçons en verre dur, chacun de 2 mètres de long, reliés par des ajutages en caoutchouc bien nettoyé. Pour éviter l'emploi d'une masse de liquide

(*) On remarque aussi qu'une grande transparence de l'air se manifeste assez souvent avant la pluie. J.-L. Soret (*Arch. des sciences phys. et nat.*, t. XI, pp. 91 et 180, 1884) a fait voir qu'elle provient de ce que « l'air qui entoure le lieu d'observation a été précédemment traversé et lavé par la pluie tombée dans une autre localité ».

trop grande, le diamètre intérieur des tubes n'était que de 15 millimètres.

La mise en place d'un tel appareil, de façon à réaliser une ligne droite parfaite, est un travail d'une grande difficulté. On le comprendra sans peine si l'on fait attention que pas un tube en verre fourni par les verreries n'est droit, et qu'il suffit d'une erreur de six dixièmes de millimètre dans le placement du premier tronçon de 2 mètres pour qu'un rayon visuel ne traverse plus l'ensemble.

Pour atteindre le but, il a été nécessaire d'installer, en avant de l'appareil, une lunette astronomique et de dresser sur place chaque tronçon de tube, en lui faisant subir des flexions à l'aide de vis de pression prenant leur appui sur l'échafaudage, jusqu'à ce que son axe coïncide avec l'axe optique de la lunette. Ce travail a duré près de six semaines.

Pour faciliter le rinçage du tube et en général la manœuvre du liquide, l'appareil a été monté *en pente* de 2 centimètres par mètre.

Les extrémités de ce long tube ont été fermées par des plans de verre fixés à la gomme laque dans des douilles métalliques; celles-ci étaient munies, chacune, d'un ajutage en verre permettant l'introduction du liquide. Une gaine de papier noir épais couvrait tout le tube et interceptait complètement l'éclairage latéral.

Comme source de lumière, on pouvait se servir soit de la lumière du jour, soit d'un bec Auer à incandescence. Celui-ci se trouvait dans un manchon opaque, portant une tubulure horizontale fermée par une lentille à long foyer, ayant pour objet de rendre les rayons lumineux parallèles à l'axe du tube.

Pour juger de la transparence de l'eau, j'avais fixé sur la douille de fermeture tournée vers la source lumineuse un réticule fait de deux fils fins. En regardant, à l'œil nu, par l'autre extrémité (le tube étant vide), l'orifice éclairé apparaissait comme un cercle de 2 millimètres seulement de diamètre, par effet de perspective. Le réticule n'était pas visible; mais en visant avec la lunette astronomique, on le voyait avec une grande netteté.

Le remplissage de l'appareil devait être fait sans production de bulles d'air qui eussent obscurci le champ d'observation; l'eau n'a donc pas été versée dans le tube, mais foulée par la partie basse du tube incliné, de manière à chasser lentement l'air devant elle.

L'eau dont j'ai fait usage a été distillée dans un appareil entière-

ment en platine et en observant exactement le procédé qui se trouve décrit dans mon travail sur la couleur de l'eau (*). Il est donc superflu d'entrer de nouveau dans des détails sur ce sujet.

Ces dispositions étant connues, je passe au résultat des observations.

Sous une épaisseur de 26 mètres, l'eau s'est montrée d'un bleu foncé très pur. L'absorption est telle que la lumière, peu intense, il est vrai, des jours nuageux du mois de décembre, ne traversait pas le tube; tout au plus pouvait-on saisir une légère lueur quand la vue s'était reposée au préalable par un séjour dans l'obscurité. Quand le ciel était serein, ou mieux encore quand on se servait de l'éclairage par incandescence, l'observation était plus facile. *On distinguait alors, à l'aide de la lunette, le réticule (voir plus haut) avec autant de netteté que si le tube n'avait pas contenu de l'eau, mais, bien entendu, avec beaucoup moins de clarté.*

Cette observation démontre déjà que l'eau distillée ne renferme pas assez de poussières pour altérer sa transparence sur une épaisseur de 26 mètres. Je suis porté même à dire qu'elle ne doit pas renfermer de poussières.

Je me suis assuré ensuite si cette eau, si pure, était illuminée, c'est-à-dire si elle émettait de la lumière latéralement. A cet effet, j'ai pratiqué, dans la gaine de papier noir entourant le tube, des ouvertures permettant de regarder latéralement. La nuit étant close et le bec Auer allumé, on constate que l'eau est en effet illuminée, *mais seulement jusqu'à environ 2 mètres de profondeur*, depuis la source lumineuse; la limite ne peut être précisée. Tout le restant de la colonne liquide, soit donc de 24 à 25 mètres, était absolument obscur.

Ce fait donne à penser que l'illumination n'a pas pour cause exclusive les poussières suspendues dans l'eau. L'intensité de cette illumination était telle que si elle avait été due véritablement à des corpuscules, l'eau n'eût pu présenter le degré de transparence dont elle jouissait. En outre, on ne peut pas supposer que les poussières se seraient concentrées vers la source lumineuse pour produire une

illumination superficielle ne gagnant pour ainsi dire pas la profondeur du liquide. Si, à la vérité, Tyndall a montré qu'un éclairage puissant découvre des particules échappant à notre œil dans les conditions ordinaires, on est néanmoins frappé du défaut de rapport du phénomène avec l'épaisseur de la couche traversée : l'illumination est superficielle, elle ne gagne que bien peu la profondeur du liquide. Une autre pensée vient à l'esprit. Les rayons calorifiques de la source lumineuse ont précisément la propriété de ne pas pénétrer bien avant dans l'eau ; on peut donc se demander si l'origine de l'illumination ne doit pas être cherchée dans le *défaut d'homogénéité physique de l'eau provoqué par des inégalités de température.*

Pour vérifier ce point, j'ai introduit, dans le tube vidé et abandonné dans cet état assez longtemps pour que sa température se trouvât en équilibre avec celle du milieu, de l'eau qui avait séjourné dans une salle chauffée. Le tube était à 4° et l'eau à 16°. Le remplissage ayant eu lieu dans les conditions dites plus haut, j'ai constaté l'*opacité complète de l'eau* : la lumière solaire réfléchie par un mur blanc éprouvait une résistance telle à traverser les 26 mètres d'eau, qu'elle n'était sensible que pour un œil reposé dans l'obscurité. Mais au bout de quelque temps, la clarté se fit de nouveau, et, après quelques heures, elle reprit sa grandeur primitive.

Comme expérience de contrôle, j'ai vidé le tube le lendemain et j'ai refoulé aussitôt l'eau qui avait alors la même température que le tube et que l'air ambiant : *il n'a pas été possible de constater un défaut de transparence.* Cette expérience a été répétée souvent, et toujours avec le même résultat.

Ces points mettent, je crois, en évidence l'influence exercée par une faible différence de température de l'eau sur la transparence d'une colonne *suffisamment longue*. La lumière incidente ne traverse pas en ligne droite ce milieu hétérogène ; elle subit des réflexions et des réfractions en passant d'un point à un autre de densité différente et n'arrive à l'œil de l'observateur qu'après avoir vaincu mille obstacles.

Ce fait étant constaté, j'ai tenu à mesurer ce que l'on pourrait nommer sa *sensibilité*, c'est-à-dire la plus petite différence de température qui doit régner entre l'eau et le milieu ambiant pour que l'opacité se produise. La connaissance de ce *minimum* nous permettra d'apprécier si, dans la nature, les conditions nécessaires pour

que les courants de convection remplissent un rôle efficace, se trouvent réalisées ou non.

J'ai donc transformé en *thermomètre* le tube de 26 mètres. A cet effet, j'y ai soudé normalement un tube en verre de 1 mètre de long et de 5 millimètres de diamètre intérieur, qui devait servir de vase d'expansion à l'eau remplissant le long tube et permettre, de la sorte, de constater les changements de la température. Il est facile de s'assurer, en tenant compte des dimensions de l'appareil, qu'on avait affaire alors à un thermomètre d'une sensibilité extraordinaire. Le volume du long tube était 4782 centimètres cubes à 4° (limite inférieure des expériences) et $\delta = 0,000262$ est le coefficient de dilatation cubique du verre, le volume à 20° (limite supérieure des expériences) sera 4784 centimètres cubes. D'autre part, le volume de l'eau passant de 1 à 1.001751 depuis 4° jusque 20°, on aura

$$4782 \times 1.001751 = 4790 \text{ c. c. à } 20^\circ.$$

La dilatation apparente sera donc

$$4790 - 4784 = 6 \text{ c. c.},$$

qui occupent, dans le tube étroit, une hauteur donnée par

$$h = \frac{6}{\pi(0.15)^2} = 849 \text{ millimètres},$$

où chaque degré de température fournit une course de $849 : 16 = 55$ millimètres dans le tube étroit. On voit que l'on est en état d'estimer des variations de volume correspondant à des changements de température *moyenne* de un centième de degré.

Ce point étant acquis, on constate l'opacité complète quand on introduit de l'eau à 20° dans le tube placé dans un milieu où régnait une température de 4°. L'opacité dure aussi longtemps que le liquide descend, *par sa contraction* dans le tube étroit; elle ne cesse que quand il est arrivé à 50 millimètres environ de son point de stationnement définitif. En ce moment, une lueur traverse le tube long, mais la transparence complète ne se rétablit que si l'homogénéité de température est atteinte. Il résulte de cette expérience que la plus

petite différence de température moyenne en état de produire l'opacité du liquide n'est que

$$30^\circ 53 = 0^\circ 57 \text{ environ.}$$

On conviendra que des différences de cet ordre sont parfaitement possibles dans les eaux naturelles exposées à l'action du soleil ainsi qu'à celle du vent.

Une épaisseur d'eau plus faible ne devra présenter, suivant ce qui précède, une résistance sensible à la lumière que si ses divers points sont à des températures plus différentes. Pour faire cette expérience de contrôle, j'ai monté un appareil entièrement en métal, pouvant être chauffé en des points déterminés, par une rampe à gaz. Il était formé essentiellement d'un tube en zinc de 6 mètres seulement de long et de 5 centimètres de diamètre. Ses extrémités étaient fermées par une plaque de métal percée d'une ouverture circulaire de 1 centimètre, couverte d'un plan de verre. À 1 mètre de l'une des extrémités, le tube était interrompu par un bassin également en zinc, muni d'une large fenêtre latérale, en verre, pour permettre d'observer éventuellement l'illumination latérale de l'eau.

L'intérieur de tout l'appareil a été noirci à l'aide de la solution cuivreïque servant à écrire en noir sur le zinc, puis rincé à fond et séché. En regardant suivant l'axe du tube, on ne saisissait aucune réflexion de la lumière sur les parois; le cercle d'entrée de la lumière apparaissait en blanc avec la plus grande netteté. Le tube étant rempli d'eau pure, ce cercle apparaissait en bleu clair.

Ces dispositions étant prises, les foyers furent allumés. Presque aussitôt le cercle d'entrée de la lumière perdit ses contours nets, il parut s'élargir. Quelques instants après, on ne le distingua plus, bien que la lumière traversât encore le tube et illuminât l'eau dans une plus large section. L'apparence rappelait complètement ce que l'on observe quand un brouillard, ou un nuage, passe devant le soleil : le disque solaire n'est plus visible alors, mais la lumière parvient encore à nous. Une colonne d'eau inégalement chauffée fonctionne donc à l'instar d'un léger brouillard quand son épaisseur est faible, mais à l'instar d'un épais nuage noir quand l'épaisseur est suffisamment grande. Après quelque temps, quand les différences de température furent encore plus accentuées, l'eau fonça de plus en plus et finit par ne plus laisser passer de lumière.

Il n'est cependant pas certain que cette opacité soit due exclusivement au défaut d'homogénéité produit par les différences de température, car elle a lieu lorsque les parties chauffées de l'eau sont à une température telle que les gaz dissous commencent à se dégager en bulles. Quoi qu'il en soit de ce dernier point, l'expérience ne laisse pas en doute le premier : *l'eau parcourue par des courants de convection calorifique a les propriétés d'un milieu trouble.*

Si l'on regarde l'eau latéralement tandis qu'on la chauffe, on ne saisit pas toujours son illumination. Cela tient peut-être à ce que les courants de convection ne se produisent pas invariablement aux lieux voulus pour permettre une observation nette. Je n'insisterai donc pas sur ce point.

J'ai examiné aussi la lumière passant par ce tube, au moyen d'un analyseur de Nicol, à l'effet de m'assurer si elle s'était polarisée par son jeu sur les courants de convection. Le résultat a été nul. J'aurais dû m'y attendre, car, si la direction des courants de convection est quelconque, c'est-à-dire si elle manque d'orientation définie, la polarisation doit avoir lieu dans tous les plans et par suite la lumière ne pourra être distinguée de la lumière non polarisée.

Ces expériences, malgré leur simplicité, ne laissent pas d'être incommodes; j'ai donc tenu à leur donner une forme permettant leur contrôle par les moyens dont on dispose dans tous les laboratoires.

Le trouble produit par les courants de convection peut être constaté, à la rigueur, à l'aide d'un tube en verre de 2 mètres de long, placé verticalement et fermé en bas par un plan de verre fixé au moyen d'une douille de métal. On l'enveloppe de papier noir et l'on place, sous le bout fermé, une plaque de porcelaine blanche en vue de réfléchir la lumière du jour dans l'axe du tube. Un réticule dont le point de croisement coïncide avec cet axe, est collé sur la porcelaine.

Si l'on remplit le tube d'eau pure, on voit le réticule très nettement, surtout si l'on a soin de supprimer le ménisque de la surface libre de l'eau en appliquant sur l'eau qui déborde un plan de verre. La couleur de l'eau est d'un bleu tendre. Cette constatation étant faite, on vide le tube et, après l'avoir remis dans la position verticale, on le remplit à moitié d'eau chaude; on achève le remplissage en y versant de l'eau froide. Il se produit alors un mouvement de convec-

tion entre les deux colonnes de liquide, par suite de leur différence de densité, et le champ du tube est troublé au point qu'on ne distingue plus de réticule. On n'arrive jamais à l'obscurité, mais on saisit facilement une diminution de transparence du liquide ; celle-ci ne cesse qu'avec le rétablissement de l'homogénéité physique de l'eau.

Au lieu d'eau chaude et d'eau froide, on peut faire usage d'eau pure à laquelle on superpose une solution quelconque, plus dense, d'un sel incolore, par exemple de sel marin ou de chlorure de calcium. Les *stries* dues à la convection des deux liquides sont même plus apparentes que dans le premier cas et leur effet plus marqué. Il n'est pas à conseiller de superposer de l'eau et de l'alcool, parce que le mélange des deux liquides est accompagné de la formation de bulles de gaz qui empêchent complètement le passage de la lumière.

Conclusions.

Les expériences que je viens de faire connaître prouvent que les courants de convection d'un liquide exercent sur la marche d'un rayon lumineux un effet d'autant plus facile à saisir que la masse du liquide est plus grande. La lumière se réfléchit et se réfracte sur les couches de densité inégale, et se diffuse irrégulièrement, comme si le liquide renfermait des corpuscules. En un mot, un tel milieu n'a pas le caractère d'un milieu optiquement vide.

Les conséquences de ce fait pour l'illumination des eaux limpides naturelles paraissent évidentes. Un lac d'eau pure pourra nous paraître lumineux, de couleur bleue, sitôt que son eau sera le siège de courants de convection. La présence de corpuscules solides, dont l'existence n'a d'ailleurs jamais été démontrée dans une eau bleue, n'est pas absolument nécessaire. Ces corpuscules sont exclusifs de la limpidité; ils ont pour effet de faire virer la couleur de l'eau au vert, parce qu'ils absorbent plus facilement les ondes les plus réfrangibles. Si les courants de convection sont plus rares, le lac devra nous paraître de plus en plus sombre, bien que rien ne soit changé dans la composition chimique de ses eaux.

Si l'on tient compte de la grande efficacité des courants de convection dans l'altération de la transparence de l'eau, même pour des

différences bien faibles de la température, on reconnaîtra que les zones liquides placées à l'ombre d'un nuage ou d'une montagne devront nous apparaître différemment illuminées. Si le vent souffle de façon à contrarier l'échauffement produit par le soleil, le phénomène de l'illumination se modifiera également. Un vent sec, venant du nord ou de l'intérieur des terres, refroidit les eaux en hâtant leur évaporation; il pourra donc produire, après quelque temps d'exercice, un effet semblable à celui d'un abaissement général de la température : il rendra l'eau plus transparente.

Ces conclusions sont conformes à l'observation. « Les eaux des lacs d'eau douce sont plus transparentes en hiver qu'en été », nous dit M. le Prof^r Forel (*); c'est qu'en été, la différence de température de la surface et de la profondeur est plus grande. Par suite de l'agitation due à de nombreuses causes, les couches d'eau de densité différente ne peuvent rester *stratifiées*, l'une au-dessus de l'autre, d'une manière régulière; elles se mêlent et les courants de convection se produisent dans des directions indéfinissables, diffusant la lumière dans tous les sens. M. Forel a observé que « pendant les mois d'été, il est absolument impossible de voir le fond et par suite de recueillir les objets antiques que l'œil doit aller chercher dans les ruines des cités lacustres, sous 3 à 6 mètres d'eau; en hiver, au contraire, l'eau est généralement assez透明 pour permettre une pêche fructueuse ».

Le savant et judicieux observateur suisse a attribué la cause de cette différence de transparence à la circonstance que « l'eau de l'été garderait en suspension un beaucoup plus grand nombre de poussières que l'eau homogène et uniformément dense de l'hiver, » chacune des couches retenant en suspension les poussières ayant la même densité qu'elle. Je ne formulerai aucune objection à l'explication proposée par M. Forel, bien que l'on puisse se demander si les eaux plus denses de l'hiver ne sont pas plus aptes à retenir les poussières en suspension, mais on reconnaîtra, je pense, à la suite des expériences qui ont fait l'objet de ce travail, que cette explication n'est pas la seule possible. Les phénomènes observés dans l'étude des lacs, comme presque tous les phénomènes naturels, ne sont pas

(*) *Archives des sciences physiques et naturelles*, 1877, t. LIX, p. 137.

aussi simples qu'on peut être porté à le croire : ils sont la résultante de plusieurs facteurs qui doivent, chacun, être étudiés à part, si l'on veut être en état de comprendre leur ensemble. Il n'entre donc, en aucune façon, dans mes intentions de présenter les faits que j'ai observés comme exclusifs de ceux qui sont généralement admis ; je désire les signaler seulement comme un complément à nos connaissances sur la question de l'*illumination* et de la *couleur de l'eau*.

Un mot encore.

Dans son mémoire sur la *Polarisation de la lumière de l'eau* (*), Soret rappelle que Hagenbach ne regarde pas le phénomène de la polarisation de la lumière de l'eau comme produit par la présence de particules en suspension dans le liquide, mais il pense qu'il pourrait être rapporté à une autre cause, à savoir la réflexion par l'eau elle-même. Toutefois, le savant physicien de Genève a combattu cette opinion, aussi bien par des considérations théoriques que par une expérience de vérification restée d'ailleurs sans résultat décisif.

Il a essayé d'altérer l'homogénéité de l'eau, soit en la chauffant, soit en y faisant dissoudre un sel par la superficie, mais il n'a pas pu voir « l'illumination se modifier sensiblement, tout au moins pas plus que par une simple agitation qui met en mouvement les particules les plus grossières, ou introduit de petites bulles d'air dans le liquide ».

Soret ne donne pas les détails de cette expérience, mais il y a tout lieu de supposer que l'insuccès tient à ce que le défaut d'homogénéité n'a pas été produit sur une épaisseur de liquide suffisante. S'il avait opéré sur une colonne d'eau en rapport avec la profondeur à laquelle pénètrent, pour notre œil, les rayons solaires dans l'eau limpide, profondeur qui est d'environ 17 mètres dans le lac Léman suivant M. Forel, il eût été certainement dans des conditions plus favorables et il n'eût pas manqué de constater les faits que mes expériences mettent, je crois, hors de doute.

(*) *Archives des sciences physiques et naturelles*, 1870, t. XXXIX, p. 365.

Sur la couleur des alcools comparée à la couleur de l'eau.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XXXI, n° 3, pp. 248-256, 1896.)

Nos connaissances sur les relations de la structure chimique d'un corps à sa couleur laissent encore beaucoup à désirer. Si, à la vérité, on a pu constater que certains groupements atomiques, nommés, pour ce motif, groupements *chromogènes*, communiquent à des corps organiques une coloration plus ou moins intense, on doit reconnaître que l'on sait encore bien peu de chose, sinon rien, sur les phénomènes de coloration que peuvent présenter les termes des séries homologues organiques les plus simples. Cette lacune de nos connaissances est due sans doute à ce que l'on a regardé la plupart des corps organiques comme incolores. Ils nous apparaissent ainsi si on les observe sous les épaisseurs d'usage dans les manipulations courantes; mais rien ne dit qu'une couleur ne pourra se révéler si l'on examine les corps sous une épaisseur assez grande pour que l'absorption de la lumière devienne directement sensible. Un examen fait en se plaçant à ce point de vue a cependant le même intérêt scientifique que la détermination de toute autre propriété physique des termes appartenant à une même série chimique homologue. Il permettra, sans aucun doute, d'arriver à des renseignements utiles sur l'évolution des propriétés générales de la matière.

Ces considérations m'ont porté à vérifier si les alcools monoatomiques, de formule générale $C^nH^{2n+1}OH$, sont colorés ou non. Le choix de ce genre de corps est motivé surtout parce que l'ensemble de leurs propriétés chimiques, connues aujourd'hui, les fait regarder comme des homologues supérieurs de l'eau et que cette dernière

substance n'est incolore que sous faible épaisseur. Comme l'eau elle-même, les alcools renferment dans leur molécule un groupe constant : l'oxhydryle OH; ils diffèrent de l'eau parce qu'ils possèdent un groupe hydrocarboné de plus en plus grand d'une espèce à l'autre. C'est ce que les formules suivantes montrent à toute évidence :

H . OH . . .	eau
CH ⁵ . OH . . .	méthanol
C ² H ⁵ . OH . . .	éthanol
C ³ H ⁷ . OH . . .	propanol, etc.

Un autre motif du choix de ces corps se trouve dans la possibilité de préparer au moins les termes CH⁵.OH, C²H⁵.OH et C³H¹¹.OH en grande quantité et à un degré de pureté irréprochable, sans trop de frais.

Description des expériences.

Je me suis servi, pour la constatation de la couleur des alcools, des deux tubes en verre de 26 mètres de long dont l'installation a été décrite dans mon travail *Sur le rôle des courants de convection dans le phénomène de l'illumination des eaux limpides* (*). Il n'y a donc pas lieu de revenir sur ce point à présent. L'un des tubes a été rempli, à demeure, d'eau pure qui devait servir de terme de comparaison. Cette eau avait reçu quelques millièmes de bichlorure de mercure, afin d'assurer sa conservation. J'ai vérifié, en effet, il y a déjà long-temps, que l'eau distillée la plus pure devient, sans cette précaution, le siège d'une sorte de végétation qui diminue sa transparence (**). L'autre tube recevait successivement les divers alcools. En avant de ce dernier tube se trouvait installé un grand spectroscope de Duboscq, qui permettait d'observer le spectre des alcools et de le comparer avec le spectre de la source lumineuse.

La purification des alcools a eu lieu en opérant, pour chaque espèce, sur 8 litres de matière. Les procédés généralement en usage

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXI, pp. 95-110; 1896.

(**) Voir mon travail : Sur la couleur des eaux. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e série, t. V, p. 68.)

pour la préparation des produits absolus furent d'abord pratiqués; ensuite chaque alcool a été agité avec 1 kilogramme de noir animal nouvellement calciné et distillé finalement dans un appareil en platine, en rejetant les produits de tête et de queue.

Pour mesurer l'intensité de la lumière que laissait passer, *pour l'œil*, chacun des liquides, j'ai fait usage du procédé suivant.

J'ai découpé dans une feuille de verre enfumé, tel qu'on l'emploie pour la fabrication des lunettes, un certain nombre de lames de mêmes dimensions. Leur épaisseur étant la même, on pouvait admettre que chacune, *prise isolément*, absorbait la même proportion de lumière incidente; mais on sait que si on superpose les lames, l'absorption du *paquet* n'est pas proportionnelle au nombre des lames : elle varie suivant une expression exponentielle. J'ai déterminé celle-ci *empiriquement*, à l'aide du photomètre de Bunsen, et j'ai dressé un tableau donnant la proportion de lumière absorbée depuis une lame jusque vingt-deux lames. En opérant de la sorte, il était inévitablement tenu compte aussi des pertes de lumière dues aux réflexions sur les faces successives des lames superposées; aussi est-il permis de regarder l'échelle empirique obtenue comme réunissant les conditions d'exactitude que comportent les mesures photométriques.

Ceci étant acquis, les observations ont été faites comme il suit. On interposait d'abord, entre l'œil et le tube rempli de liquide, autant de lames qu'il en fallait pour éteindre toute sensation lumineuse. Soit n ce nombre. Ensuite, on regardait la source lumineuse directement à travers ces n lames et l'on ajoutait de nouveau des lames, de manière à reproduire l'obscurité. Soit m ce nombre. Il est évident alors que si l'intensité I de la source lumineuse (c'était la lumière du soleil réfléchie par un mur blanc) reste constante pendant la durée des observations, on pourra admettre que la *résistance* des m lames sera égale à la *résistance* du liquide contenu dans le tube.

La comparaison des résistances de deux liquides différents revient donc à la comparaison des grandeurs m . Par exemple, si A et B expriment les résistances de deux liquides, on aura :

$$\begin{aligned} A + n_1 &= 0 & \text{puis} & & m_1 + n_1 &= 0 \\ B + n_2 &= 0 & \text{puis} & & m_2 + n_2 &= 0 \end{aligned}$$

donc

$$A = m_1 \quad \text{et} \quad B = m_2$$

ou

$$\frac{A}{B} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Il est par conséquent possible de déterminer commodément la résistance ou l'absorption relative d'une série de liquides, si l'on prend la résistance de l'un d'eux comme unité.

Résultat des observations.

Aucun des trois alcools examinés n'est incolore sous une couche de 26 mètres d'épaisseur.

L'alcool méthylique s'est montré bleu verdâtre, l'alcool éthylique également, mais de nuance moins chaude; l'alcool amylique est de couleur jaune verdâtre. La couleur bleue très pure que montre l'eau se modifie donc régulièrement en se compliquant de plus en plus de jaune à mesure que l'on passe d'un terme de la série homologue à un autre.

Pour donner, autant que possible, une indication sur la dégradation du bleu de l'eau, j'ai préparé une solution de chlorure cuivrique d'un titre constant, et à l'aide d'un colorimètre, j'ai déterminé l'épaisseur de cette solution qui produirait sur l'œil la même sensation de couleur que chacune des substances soumises à l'examen. On trouve qu'il faut une solution contenant, pour cent parties, 16.32 de $CuCl_2$, pour reproduire la couleur de l'eau, et que la nuance d'une épaisseur d'eau de 26 mètres est donnée par une épaisseur de 0^m314 de la solution cuivrique, tandis que celle des alcools méthylique et éthylique se reproduit avec des épaisseurs respectives de 0^m012 et 0^m006. L'alcool amylique échappe à la comparaison à cause de sa teinte jaune verdâtre, qui ne peut être rapprochée de celle du chlorure cuivrique, quelle qu'en soit l'épaisseur. On voit donc qu'il y a entre la nuance bleue de l'eau et celle de l'alcool méthylique une différence de niveau colorimétrique bien plus grande qu'entre cet alcool et celui qui le suit immédiatement. Sans doute saisit-on déjà ici l'influence de la présence du chaïnon carboné sur l'intensité du

bleu de l'eau. On l'observe mieux encore si l'on procède à l'analyse spectrale de la lumière que laissent passer les alcools et si l'on compare leur spectre avec celui de l'eau pure.

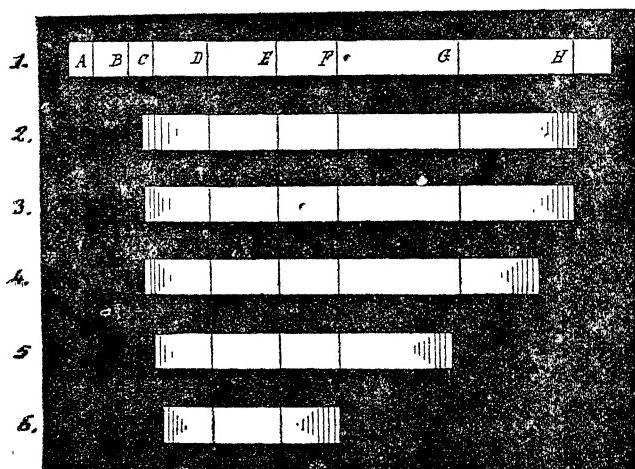
Le spectre de l'eau pure est bien connu. Il a été étudié surtout par Vogel (*), par J.-L. Soret et E. Sarasin (**), ainsi que par F. Boas (***) . Ces observateurs sont d'accord pour reconnaître que le rouge est peu prononcé, le jaune obscurci, le vert très lumineux ; que le bleu paraît complet, mais que le violet est entamé. En un mot, l'eau exerce son action surtout sur les extrémités du spectre solaire, tout en affaiblissant l'intensité du jaune. Le même caractère s'observe dans le spectre des alcools, mais l'absorption de la partie la plus réfrangible devient de plus en plus grande à mesure que le chaînon carboné domine davantage, tandis que la diminution du rouge ne fait que des progrès peu sensibles. Les choses paraissent se passer comme si le groupe oxhydryle (OH) avait pour effet d'absorber l'extrémité rouge du spectre et les chaînons carbonés l'extrémité opposée (le violet et le bleu) en fonction du nombre des atomes de carbone. L'eau, H.OH, qui est privée de carbone, laisse passer beaucoup de violet, l'alcool méthylique en laisse passer moins et l'alcool amylique donne la première lueur visible dans le spectroscope, dans le bleu : il n'y a plus de violet. Le rouge reste sensiblement le même chez les quatre corps. Ces observations rendaient intéressant l'examen d'un hydrocarbure, c'est à-dire d'un corps privé d'oxhydryle. J'ai donc rempli le tube de 26 mètres de *tigroïne* préalablement purifiée au sodium et distillée deux fois. Son point d'ébullition a passé de 60° à 110°, ce qui correspond à un mélange d'hydrocarbures depuis C₆H₁₄ jusqu'à C₈H₁₈. Ce liquide était *jaune sombre* sans la moindre pointe de vert. Son spectre se composait de trois couleurs seulement : le vert, l'orange et un peu de rouge. Ce résultat corrobore par conséquent les observations faites à l'aide des alcools ; il permet même de dire que les alcools supérieurs à l'étage C₃ comprendront aussi des espèces éteignant complètement le bleu de la lumière solaire.

(*) *Annales de Poggendorff*, t. CXVI, p. 325.

(**) *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 624.

(***) *Ann. Phys., Beiblätter*, t. V, p. 797.

Voici, à titre de renseignement, la reproduction graphique des cinq spectres observés; elle permet de se faire commodément une idée de leur décroissance successive.



Le n° 1 est le spectre solaire avec les raies principales de Fraunhofer, à fin de comparaison. Le n° 2 est le spectre de l'eau; les n°s 3, 4 et 5, ceux des alcools méthylique, éthylique et amylique; enfin le n° 6 est le spectre de la ligroine. Dans chacun des cinq derniers spectres, l'intensité du jaune est fortement affaiblie; la plus grande clarté se trouve dans le vert. La figure ne reproduit pas cette particularité importante.

J'ai procédé ensuite à la mesure de la *résistance* opposée par chacune des substances à la lumière du jour, en opérant comme il a été dit ci-dessus.

En prenant la résistance de l'eau comme unité, on arrive au tableau suivant :

Eau.	1,00000
Alcool méthylique	0,98629
— éthylique	0,998383
— amylique.	0,996576
Ligroïne	0,996568

On voit que c'est la substance la plus simple de composition, l'eau, qui offre le plus de résistance au passage de la lumière, appréciée à l'aide de l'œil. On la juge moins transparente qu'aucune des quatre matières suivantes.

J'ai essayé d'exprimer la proportion de lumière que laissent passer 26 mètres d'eau, en prenant la lumière du jour pour unité. A cet effet, j'ai interposé entre l'œil et le tube rempli d'eau des lames enfumées jusqu'à production d'obscurité. Il en a fallu six. Alors, regardant la source lumineuse au travers de ces six lames, j'en ai ajouté jusqu'à reproduire l'obscurité. Il en a fallu quinze. Ces quinze lames offrent donc la même résistance que 26 mètres d'eau. A l'aide du photomètre de Bunsen, on détermine que les quinze lames absorbent 99.970 % de la lumière incidente. Ce nombre permet de calculer la résistance optique de chacun des autres liquides. La proportion 99.970 % paraît énorme; néanmoins, la lumière passant par l'eau est encore très visible, par suite de l'exquise sensibilité de l'œil.

Le tableau précédent nous fait voir également qu'il n'y a aucune relation *simple* entre le pouvoir absorbant des liquides examinés et leur poids ou leur volume moléculaire. Hartley et Huntington, qui ont étudié par la méthode photographique la transparence de divers corps organiques de la série aliphatique (*), avaient cru pouvoir conclure de leurs recherches que la transparence va en diminuant à mesure que les molécules se compliquent.

Les résultats que je viens de faire connaître prouvent que cette conclusion est absolument erronée si on l'étend à toute la lumière du spectre.

Il convient, à la vérité, de rappeler que les physiciens anglais n'ont opéré que sur une épaisseur de liquide bien faible : trois quarts de pouce anglais seulement, soit 19 millimètres, ou 1368 fois moins que l'épaisseur dont j'ai fait usage.

Dans ces conditions, il est admissible que l'indécision des résultats ait porté les auteurs à tirer une conclusion qu'il est impossible, à présent, de regarder comme conforme aux faits. Au surplus, MM. J.-L. Soret et A. Rilliet, dans leur beau travail sur l'absorption

(*) *Phil. Trans. of the Roy. Soc.*, t. I, 1879.

des rayons ultra-violets par diverses substances (*), ont déjà exprimé l'opinion que la conclusion de MM. Hartley et Huntington ne résulte pas nettement des expériences dont on l'a déduite et qu'on doit l'attribuer plutôt aux impuretés qui limitent la transparence.

On jugera combien la réserve de MM. Soret et Rilliet était fondée. Mais si la transparence générale n'est pas en relation avec la compliquation des molécules, les corps fournissent néanmoins un spectre plus court quand leur teneur en carbone augmente, sans qu'on puisse observer une proportionnalité bien nette.

Les quelques observations qui sont l'objet de cet article font naître plusieurs questions dont la solution n'est pas dénuée d'intérêt. On peut se demander si la nuance de la couleur bleue d'un alcool est en rapport avec le nombre de groupes oxydryles que renferme la molécule, c'est-à-dire si les alcools polyatomiques sont *plus bleus* que les alcools monoatomiques. Quel est le rôle de l'oxygène aldéhydique ou cétonique dans le phénomène de coloration? Plus généralement, quelle est l'influence exercée par la substitution de l'hydrogène d'un hydrocarbure par des atomes ou des groupes quelconques? La réponse à ces questions ne laissera pas de présenter de grandes difficultés d'ordre chimique; néanmoins je me propose de m'assurer si elle ne dépasse pas mes forces et mes moyens.

(*) *Archives des sciences physiques et naturelles*, t. XXXIII, p. 203, 1890.

De la température à laquelle les courants de convection commencent à produire l'opacité d'une colonne d'eau d'une longueur donnée.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e séri , t. XXXI, n° 8, pp. 256-260, 1896.)

J'ai montré, dans un travail récent (*), le rôle des courants de convection dans le phénomène de l'illumination des eaux limpides. L'expérience prouve que ces courants opposent à la lumière une résistance suffisante pour l'empêcher de traverser un liquide, s'il est absolument limpide. De l'eau pure, parcourue par des courants de convection, paraît tout à fait opaque si on la regarde suivant l'axe du tube qui la renferme, quand l'épaisseur du liquide est assez grande. Pour des épaisseurs plus faibles, on observe seulement une diminution de la transparence. La lumière qui ne peut plus traverser l'eau est rejetée *latéralement* et produit le phénomène de l'illumination.

Après avoir constaté le fait lui-même, j'ai tenu à mesurer ce que l'on pourrait nommer sa *sensibilité*, c'est-à-dire à déterminer la plus petite différence de température qui doit régner entre l'eau et le milieu ambiant, pour que l'opacité se produise dans une épaisseur de liquide donnée. La connaissance de ce minimum nous permettra d'apprécier si, dans la nature, se réalisent effectivement les conditions nécessaires pour que les courants de convection remplissent un rôle efficace. Il est évident, en effet, que si l'opacité, ou l'illumination de l'eau, exigeait, pour se produire, des différences de tempéra-

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXI, pp. 95-110.

ture plus grandes que celles que peut provoquer, en réalité, l'énergie solaire en des points différents des eaux des lacs et des mers, l'explication que j'ai proposée devrait être rejetée.

Ce sont les résultats de cet examen complémentaire que je désire faire connaître à présent : on verra que l'on se trouve en présence d'un phénomène d'une sensibilité étonnante.

* * *

J'ai transformé en *thermomètre* le tube de 26 mètres de longueur qui me sert à constater la transparence des liquides. A cet effet, j'ai soudé normalement à ce tube [dont le diamètre intérieur était d'environ 15 millimètres], dans la partie la plus élevée (*), un tube en verre de 1 mètre de longueur et de 5 millimètres de diamètre intérieur, afin d'offrir un vase d'expansion à l'eau remplissant le long tube, dans le cas de variations de volume produites par un changement de température. Étant donné les dimensions de l'appareil, il est facile de s'assurer qu'on a affaire, de la sorte, à un thermomètre d'une sensibilité extraordinaire. En effet, le volume du long tube était de 4782 centimètres cubes à 4° (limite inférieure des expériences), et si l'on prend pour coefficient de dilatation cubique du verre $\delta = 0,0000262$, le volume à 20° (limite supérieure des expériences) sera de 4784 centimètres cubes.

D'autre part, le volume de l'eau passant de 1 à 1,001751, depuis 4° jusque 20°, on aura :

$$4782 \times 1,001751 = 4790^{\text{cc}}, \text{ à } 20^{\circ}.$$

La dilatation apparente sera donc

$$4790 - 4784 = 6^{\text{cc}},$$

ces 6 centimètres cubes occupent dans le tube étroit une hauteur donnée par

$$h = \frac{6^{\text{cc}}}{\pi \times (0,45)^2} = 849 \text{ millimètres} ;$$

(*) Voir l'article rappelé.

en un mot, chaque degré de température donne une course de $849 : 16 = 53$ millimètres dans le tube étroit. On voit que l'on peut encore estimer, avec certitude, des variations de volume correspondant à des changements moyens de moins de un centième de degré.

Ce point étant acquis, voici les résultats des observations : on constate l'opacité complète quand on introduit de l'eau à 20° dans le tube placé dans un milieu où règne une température de 4° . L'opacité dure aussi longtemps que le liquide descend, par sa contraction, dans le tube étroit; elle ne cesse que quand il est arrivé à 50 millimètres environ de son point de stationnement définitif. A ce moment, une lueur traverse le tube long; mais la transparence complète ne se rétablit que si l'homogénéité de température est parfaite.

Il résulte de cette expérience que la plus petite différence de température moyenne suffisante pour produire l'opacité du liquide n'est que

$$30 : 53 = 0^{\circ}57 \text{ environ,}$$

dans le cas d'une épaisseur de liquide de 26 mètres.

Cette faible différence rentre complètement dans l'ordre des variations de température qui doivent se produire inévitablement dans les eaux des lacs et des mers. Elle nous fait comprendre que les teintes de l'eau ne peuvent pas être les mêmes dans les zones exposées aux radiations solaires et dans les zones situées à l'ombre d'un nuage ou d'une montagne.

L'eau qui reçoit les rayons du soleil doit paraître plus lumineuse, non seulement par suite de l'éclairage plus puissant auquel elle se trouve exposée, mais encore parce que l'énergie solaire finit par rendre le milieu moins transparent que celui qui se trouve à l'ombre.

Si le vent souffle d'une manière inégale à la surface des eaux, des différences de même ordre pourront être constatées. Par l'évaporation que le vent produit, la température de l'eau s'abaisse, l'intensité des courants de convection dus à l'échauffement par les rayons solaires est balancée et l'eau doit paraître plus transparente, c'est-à-dire moins illuminée. C'est ainsi que s'expliqueraient, sans peine, ces régions de teintes diverses que chacun a observées à la surface des lacs et des mers, et qui marquent en quelque sorte la direction du vent.

Sur la transparence des solutions des sels incolores.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XXXI, n° 6, pp. 640-654, 1896.)

J'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie (*) le résultat de recherches que j'ai entreprises récemment, *Sur la couleur des alcools*; je désire aujourd'hui faire connaître des observations d'un ordre analogue, auxquelles les solutions des *sels incolores* ont donné lieu.

J'ai examiné, dans l'appareil qui m'a permis de constater la couleur des alcools, c'est-à-dire dans des tubes de 26 mètres, des solutions de concentrations diverses de quelques sels blanches, dans le plus grand état possible de pureté. Cet examen avait plusieurs raisons d'être. On pouvait se demander d'abord si les sels blanches, ou passant pour tels, ont une influence appréciable sur la couleur, si tendre, de l'eau; dans l'affirmative, on pouvait espérer obtenir des renseignements sur la cause des différences de nuance constatées souvent dans les eaux des mers à forte salure ou même dans les courants marins dont la composition se modifie suivant la température. D'autre part, si l'on accepte les théories physico-chimiques modernes, on peut assimiler une solution d'un sel, dans l'eau, à une *gazéfaction* dans le dissolvant, de sorte qu'un rayon lumineux pourrait être affecté comme il le serait par la vapeur du sel, si tant est que celle-ci exerce une influence sensible à la température ordinaire. Enfin, d'après une théorie plus récente encore (**), la variation de la couleur

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXI, pp. 246-256, 1896.

(**) Voir W. NERNST, *Theoretische Chemie*, p. 321.

causée par la dilution de la solution de certains sels chromogènes, par exemple du chlorure cuivrique, serait due à l'*ionisation* provoquée par l'eau : la couleur bleue de ce chlorure serait celle du *cation cuivre*, tandis que l'*anion chlore* n'aurait pas d'influence, ou ne jouerait qu'un rôle effacé. En un mot, les cations des sels des métaux pourraient avoir une couleur propre, différente absolument de la couleur du sel reconstitué à la suite de la décharge électrique réciproque de ses ions. Il n'est donc pas sans motif de s'assurer si des sels qui sont incolores à l'état électrique neutre, intégral, présentent, ou ne présentent pas, des phénomènes optiques en solution étendue, ionisée, lorsque l'on considère celle-ci sous une épaisseur suffisante.

Telles sont les idées qui ont été l'origine des recherches présentes. Quant aux résultats, je les formulerai, dès maintenant, d'une manière générale, afin de faciliter l'intelligence des expériences dont la relation terminera cette note, d'autant que les énormes difficultés pratiques qu'il a fallu vaincre, obligent à entrer dans des détails techniques qui n'ont qu'un intérêt spécial.

Aucune des solutions des sels examinés n'a présenté le moindre vestige de *couleur*, même sous 26 mètres d'épaisseur, quel qu'ait été l'état de la concentration.

Les sels de lithium, sodium, potassium, magnésium, calcium, strontium et baryum sont donc absolument incolores. La couleur bleue pure de l'eau n'a changé, en rien, de *nuance* à la suite de la dissolution des sels. On doit aussi conclure de là que les *cations* de ces éléments ne sont en aucune façon *colorés* et que ceux des éléments alcalins et alcalino-terreux que renferme l'eau de la mer ne jouent pas le rôle de matières colorantes dans le phénomène de la coloration de l'eau. L'augmentation de la nuance bleue doit être cherchée ailleurs, sans doute dans la plus grande illumination qui se produit, comme je l'ai montré récemment (*), lorsque des différences de température engendrent des courants de convection, ainsi que dans un facteur nouveau dont il va être question.

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXI. pp. 93-110 et pp. 256-260, 1896.

Mais si le résultat est négatif en ce qui concerne la *coloration* des solutions, il n'en est plus de même au regard de leur *transparence*.

Avec chacune des solutions on observe que la transparence dépend non seulement de la nature du sel dissous, mais encore du titre de la solution; elle augmente quand la concentration diminue, *mais non proportionnellement à cette diminution*; par exemple, quand une solution de chlorure de lithium au titre de 166 pour mille absorbe environ deux fois autant de lumière (exactement : 2,14 ou 1 : 0,4654; voir plus loin) qu'une épaisseur d'eau pure, une solution du même sel au titre de 1 pour mille absorbe encore 1,295 fois (ou 1 : 0,7722) autant de lumière que l'eau pure. Si l'absorption avait diminué aussi vite que la concentration, elle aurait dû tomber de 2,14 à 1,0032, ainsi qu'il est facile de le calculer. Il est donc évident que l'absorption d'une solution saline n'est pas la somme de l'absorption due au dissolvant et de l'absorption due au sel dissous; en un mot, ce n'est pas une propriété *additive*. La dilution fait naître un facteur qui contrarie la diminution du pouvoir absorbant qui serait la suite rationnelle de l'abaissement du titre, si celui-ci jouait seul un rôle dans le phénomène optique.

Il est, sans doute, difficile de pénétrer la véritable cause de ces variations de transparence; mais, si on les rapproche de certains faits offrant, dans leur allure générale, une ressemblance frappante avec elles, il devient possible d'entrevoir la solution du problème.

La conductibilité électrique spécifique des *electrolytes* dépend, elle aussi, de la concentration; elle diminue également moins vite que celle-ci. On a conclu de là que la *conductibilité moléculaire* d'une électrolyte *augmente* avec la dilution jusqu'à atteindre un certain maximum au delà duquel une dilution plus grande ne produit plus de changement.

La théorie électrochimique moderne rend compte de cette particularité, en admettant que l'électricité est véhiculée, dans une électrolyte, exclusivement par les *ions* libres du sel dissous. Un sel qui, en solution, serait absolument à l'état *integral*, c'est-à-dire *non divisé dans ses ions*, ne serait pas conducteur de l'électricité; si, au contraire, il se trouvait totalement *ionisé*, il offrirait le minimum de résistance au passage de l'électricité.

S'appuyant ensuite sur divers faits, particulièrement sur la variation des pressions osmotiques des solutions des sels selon leur degré

de dilution, la théorie électrochimique trouve la cause de l'ionisation dans le dissolvant : *eau*.

En solution concentrée, les sels sont peu ionisés, mais à mesure que la dilution devient plus forte, l'ionisation progresse, de sorte que, pour une dilution suffisante, elle peut même être complète chez des sels déterminés. C'est alors qu'a lieu le *maximum de conductibilité électrique moléculaire*.

En résumé, une solution concentrée renferme relativement peu d'ions ; mais leur nombre augmente avec la dilution.

On le voit, le parallélisme est complet entre les faits que j'ai observés et ceux dont s'occupe l'électrochimie. S'il est permis d'attribuer aux uns et aux autres la même cause, on pourra dire que l'absorption de la lumière dans la solution d'un sel dépend, à la fois, de l'absorption du dissolvant, de l'absorption propre à la nature du sel et, enfin, *surtout de la présence des ions libres*. L'absorption de la lumière ne serait donc pas nécessairement en relation simple avec la quantité absolue du sel dissous dans un poids d'eau donné, mais des liquides *isotoniques* devront différer moins dans leur transparence : c'est bien là ce que j'ai vu.

Je désire appeler encore l'attention sur un fait d'ordre assez général. On sait que les conducteurs électriques de première classe — les métaux et quelques autres corps simples ou composés — présentent tous une très grande résistance au passage de la lumière : ils sont le plus souvent opaques, même sous une très faible épaisseur. Les conducteurs de seconde classe, les électrolytes, ont passé pour transparents. D'après les observations actuelles, ils le seraient d'autant moins que leur conductibilité est plus grande. Ils se rapprocheraient, à cet égard, des conducteurs de première classe. La conductibilité des métaux étant, en somme, de dix à cent millions de fois plus grande que celle des électrolytes, on peut admettre que la transparence d'une solution doit dépasser dans la même proportion celle des métaux. On peut donner une forme tangible à cette estimation en calculant qu'un métal serait probablement aussi transparent qu'une couche de 26 mètres d'une solution saline si son épaisseur était réduite à 26 dix-millièmes ou à 26 cent-millièmes de millimètre. Or, il a été établi, surtout par Quincke en 1866 (*), puis par

les recherches que M. le Prof^r van Aubel a communiquées à l'Académie en 1885 (*), que sous des épaisseurs de cet ordre extrême les métaux laissent effectivement passer de la lumière.

Il se pose à présent une question nouvelle : celle de savoir si l'ionisation d'une électrolyte n'est pas favorisée, dans une certaine mesure, par la lumière. C'est un point à vérifier. Dans le cas où le résultat de l'expérience serait positif, la conductibilité des électrolytes rappellerait celle d'une certaine variété de sélénium pour laquelle il a été montré que la résistance électrique diminue dans la lumière, encore que le fait ait été mis en doute et attribué plutôt à l'élévation de la température provoquée par l'absorption de la lumière.

Enfin, on peut se demander si les ions des sels incolores ne sont pas, en réalité, doués d'un certain degré d'*opacité*, comme W. Nernst admet que les ions des métaux chromogènes sont colorés. S'il en était ainsi, la lumière tombant dans une grande masse d'une solution saline, par exemple dans les eaux de la mer, ne tomberait pas nécessairement dans un milieu optiquement vide; elle pourrait subir, non seulement une absorption ayant pour effet une transformation de l'énergie lumineuse, mais aussi une réflexion plus ou moins grande dont le résultat serait de contribuer à l'illumination des eaux. Cette cause nouvelle s'ajoutera à celles que l'on connaît déjà sur l'origine de la différence optique de certains courants marins et plus généralement sur la différence d'illumination des eaux des mers et des eaux douces.

DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES.

A. — *Des sels employés dans les observations.*

Les sels à employer dans ces recherches devaient être stables et se prêter à une purification complète, même en grandes masses. Le choix s'est porté sur les *chlorures de lithium, de sodium et de potassium*, sur le *bromure de potassium*, sur les *nitrates de sodium et de potassium* et sur les *chlorures de magnésium, de calcium, de strontium et de baryum*; il comprend, on le voit, la plupart des sels de la mer.

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 8^e série, t. XII, p. 665.

On a mis en œuvre de 5 à 8 kilogrammes de produits *purs* du commerce. Chaque sel a été dissous dans 10 à 20 litres d'eau, puis il a reçu une dizaine de grammes de sulfure de même nom que le métal du sel et il a été porté pendant deux jours à une température voisine de l'ébullition. La précipitation des sulfures insolubles étant achevée, le liquide froid a été filtré, et il a été additionné d'acide du même nom que le sel, pour détruire le sulfure en excès. La masse a été soumise à l'action de la chaleur jusqu'à rassemblement complet du soufre, puis filtrée. Une prise d'essai a été versée ensuite dans une quantité suffisante de sulfocyanure de potassium et examinée dans un tube en verre, sous une épaisseur de 5 mètres. Lorsque l'on percevait alors une coloration brun rougeâtre, le traitement au sulfure a été recommencé. Pour les sels de magnésium et de calcium, il a fallu répéter les opérations deux et cinq fois pour obtenir un produit absolument exempt de composés ferriques.

Après élimination du fer, on a procédé à la cristallisation des sels pourachever la purification.

Les produits *purs* n'ont pas donné néanmoins une solution limpide. Par un repos, même prolongé, le léger trouble qui rendait le liquide opaque sous grande épaisseur ne disparaissait pas. La filtration sur le papier s'est montrée insuffisante; on sait d'ailleurs que même l'eau pure perd de sa transparence en passant par un filtre de papier. Les choses étant telles, le travail eût dû être abandonné si je n'avais trouvé dans le *noir animal* une substance d'une efficacité complète.

Chaque solution a donc été agitée avec environ $\frac{1}{2}$ kilogramme de noir animal récemment calciné et lavé à l'acide chlorhydrique, puis filtrée sur une colonne de noir de 10 centimètres de haut, couvrant une couche de perles de verre de plus en plus petites.

Dans ces conditions, on obtient un liquide d'une limpidité parfaite. Je me suis assuré de la chose en comparant la limpidité d'eau pure filtrée de cette façon, avec de l'eau distillée; sur une épaisseur de 26 mètres, on ne saisit aucune différence dans la transparence des deux liquides.

Chacun des dix sels a été examiné d'abord à un état de concentration voisin de la saturation; cet état différait donc, dans une large mesure, d'une espèce de sel à une autre. Après, j'ai préparé des solutions de plus en plus étendues, équimoléculaires entre elles;

pour le sel à poids moléculaire le plus faible, le chlorure de lithium, on avait les titres :

5.17 %, 2.86 %, 0.71 % et 0.10 %;

pour le chlorure de baryum, ces titres devenaient respectivement :

25.3 %, 14 %, 3.5 % et 0.5 %.

B. — *Manière de mesurer l'absorption de la lumière par les diverses solutions.*

L'absorption de la lumière par les diverses solutions a été déterminée comparativement avec l'absorption d'une égale épaisseur d'eau pure.

J'ai donc fait usage des deux tubes en verre de 26 mètres de long dont l'installation a été décrite dans un travail antérieur (*). L'un des tubes recevait l'eau pure et l'autre, successivement, les diverses solutions. Par suite de la faiblesse extrême de la lumière à la sortie des tubes, il n'a pas été possible de procéder à des mesures photométriques à l'aide d'un appareil utilisant, comme dans le spectro-photomètre d'Arthur Koenig, la polarisation de la lumière et son extinction graduelle par la rotation d'un prisme de Nicol. J'ai dû recourir au procédé des *lames absorbantes*, que j'ai fait connaître dans mon travail sur la couleur des alcools (**).

L'intensité I de la lumière qui passe par un paquet de lames absorbantes est donnée, comme on sait, par la relation

$$I = Ae^{-na},$$

A étant l'intensité de la source lumineuse;
a, l'absorption produite par une lame;
n, le nombre des lames.

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXI, pp. 95-110.

(**) *Idem*, p. 249.

Si nous désignons par I_1 l'intensité de la lumière après son passage par le tube à eau pure, nous pourrons encore écrire :

$$I_1 = Ae^{-n_1 a};$$

et si I_2 est l'intensité de la lumière de la même source après son passage par une solution saline :

$$I_2 = Ae^{-n_2 a},$$

d'où l'on tire

$$I_2 = I_1 e^{a(n_1 - n_2)};$$

c'est-à-dire que pour déterminer l'absorption de la solution saline *relativement à l'absorption de l'eau*, on n'a qu'à chercher, par l'observation, la différence $n_1 - n_2$, ou, ce qui revient au même, combien il faut interposer de lames absorbantes entre le tube à eau et l'œil pour amener l'égalité de sensation lumineuse entre les deux tubes. On possède alors les éléments nécessaires pour résoudre l'équation, car a , qui est une constante, a été déterminé spécialement au moyen d'un photomètre.

Il est évident que si l'œil pouvait saisir des différences d'intensité lumineuse infiniment petites, la méthode serait d'autant plus précise que a serait plus petit. En fait, l'œil apprécie mal de petites différences d'intensité, et l'on reste dans des conditions plus pratiques et plus commodes en prenant des lames pour lesquelles a n'est pas trop petit. A titre de renseignement, je dirai que le verre que j'ai choisi annulait la lumière du soleil réfléchie par un mur blanc jaunâtre, sous une épaisseur de 84 à 86 millimètres, ce qui représente 40 à 41 lames. Les essais photométriques ont donné à a la valeur 0.255.

Bien que la formule

$$I_2 = I_1 e^{a(n_1 - n_2)}$$

soit indépendante de A , c'est-à-dire de l'intensité de la source lumineuse, on n'obtient des résultats satisfaisants que si l'on opère lorsque celle-ci a la même valeur ou à peu près. Une même solution

saline fournit d'autres résultats quand la source lumineuse est faible ou quand elle est forte. Les choses se passent comme si la lumière donnait plus d'opacité à la solution saline. La constatation certaine de cette particularité, dont la portée ne peut échapper puisqu'elle prouverait que *la lumière augmente l'ionisation des solutions salines*, ne pourra être faite qu'à l'aide d'appareils précis, en suivant une méthode non sujette à caution et en subissant un contrôle par la variation de conductibilité électrique qu'une électrolyte peut révéler quand on l'examine sur une grande épaisseur. Je me propose de reprendre ce point spécialement; pour le moment, ayant eu en vue d'acquérir des renseignements plutôt *qualitatifs* que *quantitatifs* sur l'opacité des solutions, je pouvais me contenter d'opérer ainsi qu'il vient d'être dit, en bornant toutefois mes observations au moment où le soleil du matin éclairait le mur qui servait de réflecteur.

Une condition de la plus haute importance doit être réalisée, si l'on ne veut s'exposer à de fortes méprises. La température des deux tubes doit être absolument égale dans toute leur étendue, sinon il se produit un obscurcissement sur lequel j'ai déjà eu l'occasion d'attirer l'attention (*). Aussi faut-il que les tubes soient disposés dans un endroit ne recevant aucun éclairage latéral et les observations doivent-elles avoir lieu le matin, après que la nuit a effacé les inégalités de température.

C. — *Analyse spectrale des solutions salines.*

Pour procéder à l'analyse spectrale des solutions, j'avais disposé un spectroscope Duboscq au-devant du tube de 26 mètres et j'avais eu recours à la lumière d'une lampe à arc alimentée par une force électromotrice de 75 volts.

Aucune des solutions salines n'a donné un spectre différent de celui de l'eau pure; même l'étroite bande d'absorption D, $\frac{1}{4}$ C, constatée d'abord par J.-L. Soret (**), n'est altérée en rien par la

(*) Sur le rôle des courants de convection calorifique dans le phénomène de l'éclaircissement des eaux limpides. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e série, t. XXXI, pp. 95-140.)

(**) *Archives des sciences physiques et naturelles*, 3^e série, t. XI, p. 276.

dissolution des sels. Ces résultats prouvent bien que les sels sont incolores; aussi n'y a-t-il pas lieu d'insister davantage sur ce point.

D. — *Résultats numériques relatifs à la transparence des solutions salines.*

Ces résultats sont groupés par familles de sels. La transparence de l'eau ayant été prise pour unité, les valeurs se rapportant aux sels sont toutes des fractions.

On se rappelle que l'estimation de la transparence des sels a été faite en interposant entre le tube à eau et l'œil des lames absorbantes jusqu'à amener l'égalité de sensation entre les deux tubes. Les valeurs de I (intensité de la lumière ayant traversé les solutions) varient donc par sauts brusques correspondant à l'addition de chaque lame.

Voici le tableau de la correspondance des nombres calculés suivant

$$I_2 = I_1 e^{n \times 0,25} :$$

0,772	correspond à 1 lame.
0,600	— 2 lames.
0,468	— 3 —
0,360	— 4 —
0,279	— 5 —
0,216	— 6 —
0,167	— 7 —

Dans chacun des tableaux, la première ligne est celle des solutions concentrées qui ne sont pas en rapport moléculaire simple; les lignes suivantes portent chacune des concentrations équimoléculaires.

1.

LiCl		NaCl		KCl		Kbr	
Titre %	I.						
16,16	0,465	24,50	0,168	22,23	0,216	20,00	0,168
5,17	0,360	7,11	0,279	9,61	0,279	14,47	0,216
2,86	0,360	3,93	0,360	5,01	0,360	8,00	0,465
0,71	0,600	0,98	0,465	1,25	0,600	2,00	0,600
0,10	0,772	0,14	0,600	0,18	0,600	0,28	0,600

2.

NaNO ₅		KNO ₅	
Titre %	I.	Titre %	I.
37,73	0,465	20,00	0,360
10,34	0,279	12,28	0,279
5,72	0,360	6,80	0,465
4,43	0,465	4,70	0,465
0,20	0,600	0,24	0,600

3.

MgCl ²		CaCl ²		SrCl ²		BaCl ²	
Titre %	I.						
—	—	—	—	—	—	—	—
22,04	0,360	26,60	0,279	—	—	—	—
11,60	0,360	13,50	0,279	19,27	0,360	25,30	0,465
6,42	0,465	7,47	0,360	10,66	0,360	14,00	0,465
4,60	0,465	4,88	0,465	2,66	0,465	3,50	0,772
0,23	0,600	0,26	0,600	0,38	0,465	0,50	0,772

•Ce dernier tableau prouve que l'eau de cristallisation du sel n'a pas d'influence visible sur le phénomène d'absorption de la lumière par la solution.

Les conclusions générales à déduire des trois tableaux ont été formulées dans les premières pages de cette note.

Sur la couleur et le spectre lumineux de quelques corps organiques.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XXXII, n° 7, pp. 43-51, 1896.)

Il y a quelques mois, j'ai eu l'honneur de communiquer à la Classe des sciences le résultat des observations que j'avais faites sur la couleur des alcools comparativement à la couleur de l'eau (*). Les alcools ne sont pas, ainsi qu'on l'avait cru, des substances incolores. Homologues de l'eau, ils ont, comme celle-ci, une couleur bleue quand ils sont pris sous une épaisseur suffisante; mais cette couleur vire de plus en plus au jaune, en passant par le bleu verdâtre, à mesure que le chaînon carboné de l'alcool devient plus long.

Ces quelques observations donnent à penser que l'absorption de la lumière par les matières organiques ne dépend pas seulement de l'espèce chimique envisagée comme une et indivisible, mais que les divers groupements atomiques qui forment, par leur réunion, un corps donné, ont chacun un pouvoir absorbant spécial. Par exemple, on distingue dans un alcool le groupe oxhydryle (OH) et le groupe carboné (C^nH^{2n+1}); le premier peut avoir la propriété de laisser passer plus facilement les ondes qui nous donnent la sensation du bleu, tandis que le groupe carboné laisserait mieux passer les ondes dites rouges. On pourrait admettre, en somme, qu'un corps organique est réellement un assemblage de plusieurs pièces différentes qui ont conservé chacune une certaine individualité. Les formules de structure des corps organiques ne seraient pas seulement l'expression

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXI, pp. 246-256, 1896.

résumée des matières dont ceux-ci dérivent, mais, comme la plupart des chimistes le pensent, elles traduirait l'organisation de ces matières.

La conséquence de ces considérations est évidente. Si elles se vérifient par l'expérience, il sera possible, dans bien des cas, de pénétrer, par un simple examen optique, la structure moléculaire d'un corps.

Comme je l'annonçais déjà dans l'article rappelé ci-dessus, j'ai entrepris cette vérification; je désire faire connaître les résultats nouveaux que j'ai obtenus jusqu'à présent.

* * *

Les recherches actuelles ont porté d'abord sur quelques corps renfermant encore le groupe oxhydryle, à l'effet de constater si la couleur bleue persiste dans tous les genres de substances; ensuite, j'ai vérifié si l'oxygène lui-même n'est pas la cause de la couleur bleue, soit qu'il se trouve uni par ses deux valences à un seul atome de carbone et qu'il forme alors le groupe $C = O$, ou groupe cétonique, soit qu'il se trouve uni à deux atomes de carbone différents, $\equiv C - O - C \equiv$, et qu'il constitue le groupement caractéristique des éthers.

1^o *Examen de la glycérine.* — La glycérine : $C_3H_5(OH)_3$, renfermant trois groupes OH, était une matière intéressante à examiner tout d'abord, car elle permettait de vérifier si l'accumulation des groupes OH dans une même molécule n'exercerait pas une influence sensible sur l'intensité du bleu.

La matière que j'ai employée était la glycérine pure du commerce que j'avais distillée de nouveau, dans le vide, en me servant d'un appareil de platine. Elle paraissait d'une limpidité parfaite; néanmoins, sous une épaisseur de 26 mètres, elle s'est montrée complètement *opaque*. J'ai diminué alors progressivement le tube d'examen par parties de 2 mètres, et ce n'est que lorsqu'il a été réduit à 8 mètres que la glycérine a commencé à laisser passer de la lumière. Celle-ci était une lueur *bleu foncé*. Sous une épaisseur de 5 mètres, la couleur bleue a le ton du bleu du firmament, mais elle est, bien entendu, considérablement moins lumineuse.

La raison du peu de transparence de la glycérine se trouve, sans doute, dans le fait de l'énorme *viscosité* qui caractérise cette substance

à l'état de pureté. Même à la suite d'un repos de plusieurs jours, voire de plusieurs semaines, les différences de densité résultant des inégalités de la température ne parviennent pas à s'effacer. Pour obtenir un résultat parfait, il faudrait disposer d'un local dont la température demeurerait invariablement la même pendant un temps quelconque.

N'ayant pu me mettre dans ces conditions, j'ai dû renoncer à une vérification intéressante, savoir si la coloration de la glycérine n'est peut-être pas triple de celle de l'alcool monobasique qui lui correspond : l'alcooi propylique $C_3H_7.OH$. Il eût suffi de comparer une épaisseur donnée de glycérine avec une épaisseur *triple* d'alcool propylique ; si les groupes OH sont véritablement la cause de la couleur bleue, les deux liquides doivent présenter la même nuance dans ces conditions, puisque le chainon carboné est alors de même ordre de part et d'autre.

2^e Examen de l'acétone. — Dans l'acétone, l'oxygène forme groupe avec un atome de carbone : CO ; la structure de cette substance s'exprime par la formule $(CH_3)^2.CO$.

Le produit pur employé a été traité par le noir animal, puis distillé dans un appareil en platine ; il ne renfermait, comme matière étrangère, que des traces d'alcool méthylique.

Sous une épaisseur de 26 mètres, l'acétone est d'un *jaune d'or brillant*, sans la moindre nuance verdâtre ou bleuâtre. Cette couleur se rapproche complètement de la couleur jaune des hydrocarbures saturés (*) ; le groupe cétonique CO paraît donc ne pas modifier la coloration du chainon carboné : on peut dire, sans doute, qu'il est *incolore*.

Pour procéder à l'analyse spectrale de la lumière passant par l'acétone, il est utile de ne pas faire usage d'une épaisseur de liquide trop grande, sinon le spectre est trop peu lumineux. J'ai donc examiné une épaisseur de 5 mètres seulement. Le spectroscope était un appareil à vision directe construit par F. Schmidt et Haensch, de Berlin. L'échelle du spectroscope était disposée de manière que la raie rouge du lithium apparaissait à la division 42, la raie jaune du sodium à la division 90 et la raie verte du thallium à la division 158.

(*) Voir mon article sur *La couleur des alcools*, p. 252.

Cela posé, il devient facile de faire connaître le spectre de l'acétone. Il commence, dans le rouge, à la division 20, soit 50 divisions avant le spectre de l'eau, et il finit à la limite inférieure du bleu. Il se distingue donc par l'absence du violet, de presque tout le bleu, tandis que le rouge est à peu près complet. Mais ce qui le caractérise d'une manière frappante, c'est l'apparition dans l'orangé d'une *bande d'absorption* large de 10 divisions ; elle règne entre les divisions 60 et 70.

5^e Examen de l'éther éthylique. — Dans l'éther éthylique, l'atome d'oxygène est uni à deux groupes carbonés, comme le fait voir la formule



Le produit employé a été purifié par l'action du sodium jusqu'à cessation de réaction à froid, puis distillé dans l'appareil en platine.

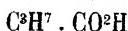
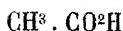
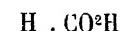
Sous une épaisseur de 26 mètres, l'éther est de couleur *jaune d'or* comme l'acétone ; il se montre seulement plus clair et plus brillant.

Son spectre, observé sur une épaisseur de 5 mètres, a la même étendue que celui de l'acétone, mais il se distingue par l'apparition d'une étroite bande d'absorption régnant depuis la division 61 jusqu'à la division 64. Cette bande est donc plus dans le rouge que la bande d'absorption de l'acétone et elle est plus étroite.

4^e Examen des acides formique, acétique, butyrique. — Après avoir constaté que l'oxygène cétonique ne produit aucune coloration propre, il devenait intéressant de vérifier ce que produirait son association au groupe oxhydryle, c'est-à-dire quelle influence pouvait avoir, sur l'absorption de la lumière, le groupe carboxyle :



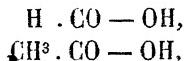
A cet effet, j'ai examiné les acides formique, acétique et isobutyrique dont les formules sont respectivement :



Ce sont les seuls acides qu'il m'a été possible d'obtenir dans un état de pureté irréprochable.

Le premier et le deuxième sont de couleur *vert bleudtre*, déjà sous une épaisseur de 5 mètres; sous 26 mètres, ils sont *jaune verdâtre*. Le troisième est franchement de couleur *jaune d'or*.

On voit donc que l'influence du groupe oxhydryle se maintient. Les acides se comportent comme les alcools. Si le chaînon uni à OH est de faible importance, comme c'est le cas dans les molécules



la couleur bleue due à la présence de OH parvient à dominer la couleur jaune du chaînon carboné, ou tout au moins elle se compose avec celle-ci pour fournir une teinte plus ou moins verdâtre. Mais si le chainon carboné est plus long, l'influence du groupe OH est absorbée et le jaune du chaînon carboné l'emporte.

Le spectre de ces trois acides commence au même point dans le rouge : à la division 50; mais il s'étend d'autant moins dans le bleu que l'acide appartient à un étage plus élevé.

Le spectre de l'acide formique finit entre 500 et 510, tandis que celui de l'acide butyrique ne s'étend pas au delà de la division 470, qui se trouve à l'origine du bleu.

Notons encore que le spectre de l'acide butyrique présente une bande d'absorption étroite, située entre les divisions 53 et 60. Je ne suis pas certain de la présence de bandes d'absorption dans les spectres des acides formique et acétique.

5° *Examen des acétates d'éthyle et d'amyle.* — Ces éthers composés peuvent être regardés comme des homologues de l'acide acétique, en ce sens que l'hydrogène du groupe OH serait remplacé par C²H⁵ ou par C³H¹¹. Il ne s'agit donc plus de substances ayant dans la molécule un groupe oxhydryle, mais bien un *dérivé* de celui-ci. Il est donc naturel d'examiner également des corps de ce genre.

Ces éthers composés se montrent déjà colorés sous une épaisseur de 5 mètres; ils sont *jaune verdâtre* et remarquablement transparents. La couleur répond encore à la structure des corps.

Le spectre de ces éthers est très étendu; il commence entre les

divisions 20 et 50 pour se terminer dans le bleu, vers la division 270. Il n'y a donc que le violet qui manque au spectre. Mais, ici encore, il y a à signaler l'apparition d'une bande d'absorption dans l'orangé. Elle est située entre les divisions 60 et 64 pour l'acétate d'éthyle et 50 et 55 pour l'acétate d'amyle.

Conclusions.

Il est permis de conclure, je crois, des faits mentionnés dans cette note ainsi que de ceux qui ont été constatés à l'aide des alcools et de l'eau, que parmi les groupes atomiques qui forment, par leur réunion, les corps organiques, il en est qui ont des pouvoirs absorbants propres pour les diverses radiations de la lumière et que leurs différences ne s'effacent pas complètement par l'acte de la combinaison. Par exemple, le groupe oxhydroyle tend à teindre en bleu les corps dont il fait partie, tandis que les chaînons hydrocarbonés ou oxyhydrocarbonés apportent avec eux la couleur jaune.

D'autre part, les radicaux hydrocarbonés monovalents dont il a été question ici, donnent des spectres présentant une bande d'absorption dans l'orangé. La position de cette bande est fixe pour une substance donnée; elle est par conséquent caractéristique de cette substance.

Parmi les matières examinées dans ce travail, il en est deux qui contiennent le même groupe *éthyle* (CH_3): l'éther *éthylique* et l'*acétate d'éthyle*; pour chacune de ces matières, la bande d'absorption a apparu à la même place dans le spectre, entre les divisions 60 et 64. Il paraît donc que la position de cette bande dépend bien plus du groupe atomique C_2H_5 lui-même que de la nature des liaisons qu'il a contractées dans la molécule. Si cette observation se généralise, l'analyse spectrale pourra peut-être servir à constater la présence ou l'absence de certains groupements atomiques dans les corps organiques, comme elle sert à découvrir certains éléments dans les matières minérales. A cet égard, elle deviendrait un moyen de contrôle précieux pour l'analyse chimique proprement dite. Je me propose de vérifier spécialement la portée de cette dernière conclusion dans mes recherches à venir.

Sur le spectre d'absorption de quelques corps organiques incolores et ses relations avec la structure moléculaire.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 3^e série, t. XXXIII, n° 5, pp. 165-193, 1897.)

A la suite des recherches que j'ai reprises dernièrement *Sur la couleur de l'eau* (*), j'ai cru intéressant de vérifier si d'autres substances, passant aussi pour incolores, ne manifestent pas, comme celle-ci, des phénomènes de coloration quand on les examine sous une épaisseur suffisamment grande. L'obligation de ne faire emploi que de corps pouvant être préparés en grande masse à un degré de pureté irréprochable, a limité singulièrement le champ d'exploration. J'ai dû me borner alors à l'examen des corps organiques les moins compliqués, savoir : quelques alcools, des acides, l'acétone, l'éther éthylique et les acétates d'éthyle et d'amyle (**). Néanmoins, ces quelques matières ont permis de faire une constatation assez curieuse, paraissant démontrer une relation réelle entre la couleur et la structure moléculaire des corps composés. Ainsi, tous les corps dans la molécule desquels on admet la présence du groupe oxhydryle (OH) — les alcools et les acides — ont fait voir une couleur se rapprochant d'autant plus du *bleu de l'eau* que le chaînon carboné qui fait suite au groupe OH est plus court. Si le groupe OH fait

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. V, pp. 55-84; t. XII, pp. 814-857; t. XXXI, pp. 94-110 et 256-260.

(**) *Ibidem*, 3^e série, t. XXXI, pp. 246-256; t. XXXII, pp. 43-54.

défaut, la matière est *jaune d'or* plus ou moins foncé, même si elle renferme de l'oxygène : c'est ce que l'accétone et les divers éthers ont permis de constater.

Les choses se passent donc comme si certains groupes atomiques étaient doués d'un pouvoir absorbant propre qui ne subirait qu'une faible altération à la suite de leur combinaison avec d'autres groupes. On pourrait dire que l'absorption de la lumière ne serait pas sous le commandement absolu de la molécule entière, mais qu'elle subirait encore l'influence de ses parties constituantes. On conviendra que si cette conclusion n'est pas illusoire, elle ne tend à rien moins qu'à faire regarder un corps composé comme formé de parties réellement distinctes, remplissant chacune un rôle déterminé. Un corps organique serait comme une *fédération d'Etats* ayant conservé une certaine autonomie, tout en contribuant à donner à leur ensemble un caractère d'individualité.

L'analyse spectrale que j'ai faite de la lumière passant par des corps ayant des groupes atomiques identiques, par exemple l'alcool éthylique, l'éther éthylique et l'acétate d'éthyle, qui tous trois dérivent de C_2H_5 , a montré l'absorption d'un faisceau d'ondes lumineuses de même longueur. Il apparaît dans le spectre de chacune de ces substances une bande d'absorption étroite, occupant exactement la même place, malgré la différence capitale des fonctions chimiques des corps et de leur composition générale.

Ce fait fournissait un appui très sérieux aux conclusions que je viens de rappeler. Il soulevait, de plus, une question fondamentale : celle de savoir si, pour des combinaisons de certaine nature, l'absorption de la lumière est ou n'est pas la *résultante* des diverses forces en jeu dans une molécule. Je m'explique. Si nous supposons un corps formé de deux groupes A et B, dont A occasionnerait à l'état isolé une absorption donnée dans le spectre, tandis que B serait absolument transparent, la combinaison AB devra, selon toute apparence, montrer la bande d'absorption de A sans altération ni déplacement, l'action de B étant nulle, si tant est que la combinaison de A avec B ne produit pas, dans la molécule, des *tensions* de nature à altérer les propriétés optiques de A. Mais le problème, ainsi posé dans toute sa simplicité, n'est pas accessible à l'expérience. On ne peut opérer à l'aide de groupes A ou B isolés d'abord et combinés ensuite. La difficulté pourrait-cependant être tournée si l'on rencontrait d'autres

combinaisons, telles que AB', AB'', AB''', etc., pour lesquelles il apparaîtrait, dans le spectre, une bande d'absorption à la même place. Alors il serait sans doute permis d'attribuer cette bande constante à l'élément constant des diverses combinaisons AB, AB', etc., et de regarder les parties B, B', B'' comme également inactives au point de vue optique.

Si, au contraire, la bande d'absorption se déplaçait dans un sens constant, on en pourrait conclure que les groupes B, B', B'', ou bien possèdent une absorption propre, qui se composerait avec la première, ou bien qu'ils modifient d'une façon de plus en plus profonde la nature optique de A, ensuite de la tension qu'ils exerceiraient sur celui-ci. En un mot, l'exercice de ce que l'on a nommé l'*affinité*, ou la force d'attache des groupes ou des atomes dans une molécule, pourrait se traduire par la position des bandes d'absorption de la lumière.

On le voit, par l'emploi de corps de composition peu compliquée, on peut espérer arriver à la solution des deux questions suivantes :

1^o L'apparition de certaines bandes d'absorption dans le spectre lumineux a-t-elle pour cause la présence réelle de groupes d'atomes définis dans la molécule?

2^o Le déplacement éventuel de ces bandes est-il en relation avec l'affinité en jeu entre les parties déterminées d'une même molécule?

Dans le cas d'une solution positive, l'analyse spectrale fournirait un moyen de dévoiler, dans un certain nombre de cas, la structure des molécules et de contrôler, par une voie physique, les conclusions tirées des procédés chimiques servant à la *construction* des corps.

Il est bien entendu que cette méthode suppose des substances présentant une absorption lumineuse simple dans la région visible du spectre et qu'elle est exclusive des matières dont le pouvoir absorbant s'exerce seulement sur les extrémités du spectre, car les difficultés que l'on rencontre dans la préparation de corps dans un état de pureté tel que leur transparence générale soit comparable exactement, ne sont pas de nature à être vaincues : tout chimiste qui s'est occupé de l'étude des phénomènes d'absorption lumineuse a eu l'occasion de s'édition à cet égard.

D'autre part, si les substances ne donnant pas de bande d'absorption sont inutilisables, il en sera de même de celles qui en four-

nissent un nombre trop grand ou de celles qui, comme les matières colorées proprement dites, en donnent de trop larges. Dans ce cas, les bandes ont une origine si compliquée que l'on ne pourrait éviter des mécomptes si l'on essayait de la débrouiller dans l'état actuel de nos connaissances.

En résumé, il pourrait en être de l'analyse à laquelle il est fait allusion ici, comme de l'analyse spectrale des corps simples. Celle-ci ne donne ses résultats les plus certains et les plus commodes à constater que pour les éléments fournissant un spectre qui n'est pas sillonné par un trop grand nombre de raies. *

Telles sont les vues théoriques que j'ai désiré vérifier. On verra par la suite qu'elles se trouvent confirmées, sinon d'une manière absolue, au moins de façon à susciter des recherches complémentaires de la part des chimistes qui seront, mieux que je ne l'ai été, en état de se procurer des matériaux plus variés pour leurs expériences.

* *

Etat de la question.

Dans mes recherches *Sur la couleur des alcools et d'autres corps organiques* (*), j'avais pour objet principal de constater seulement les phénomènes d'absorption tels que l'œil les perçoit, c'est-à-dire la réalité ou l'absence d'une couleur. J'opérais sur des épaisseurs de liquide de 26 mètres et je me trouvais dans un domaine pour ainsi dire non encore exploré. Il en est autrement aujourd'hui. L'analyse spectrale ne réussit pas avec une si grande épaisseur de matières, parce que le spectre lumineux est alors trop faible et surtout *trop court* : le côté rouge, notamment, est si fortement affaibli, qu'une bande d'absorption obscure qui y règnerait ne pourrait se distinguer au milieu de cette obscurité relative.

Il faut donc, de toute nécessité, diminuer l'épaisseur des liquides, même jusqu'à la limite à laquelle la couleur propre de la matière commence à ne plus être perceptible. Mais alors on se trouve dans

(*) *Loc. cit.*

des conditions physiques qui ont été réalisées souvent par plusieurs physiciens. Il est donc utile de résumer les observations déjà recueillies, d'autant que certaines d'entre elles forment un groupe auquel il ne manquait qu'un complément pour permettre de conclure à l'influence de la structure moléculaire sur l'absorption de la lumière. Il est bien entendu, toutefois, que seuls les travaux se rapportant à l'absorption par les matières dites incolores et dans la région visible, du spectre pourront nous servir : les observations de O.-N. Witt, de G. Krüss, de Schütze, de A.-E. Bostwick et surtout les données si nombreuses de W.-N. Hartley, pour ne citer que les principales, se rapportant à des matières colorées, siécartent du cas spécial de notre examen des substances incolores; d'autre part, les recherches de W.-N. Hartley et A.-K. Huntington, ainsi que celles de J.-L. Soret et A. Billiet, étant relatives à l'absorption des rayons *ultra-violets* par de petites épaisseurs de liquides, ne sont pas non plus en rapport direct avec le sujet présent. On sait depuis longtemps déjà que les corps organiques absorbent d'une manière intense les rayons les plus réfrangibles. Pour faire des observations dans la partie *ultra-violette* du spectre, on est donc obligé d'opérer sur des épaisseurs minimales, hors d'état de faire apparaître l'absorption des rayons moins réfrangibles. Il se peut même qu'il n'y ait aucune relation simple entre l'absorption de l'énergie rayonnante à ondes courtes et celle de l'énergie rayonnante à ondes longues.

Le physicien qui a observé le premier, je crois, qu'un liquide donne un spectre d'absorption même quand son épaisseur est insuffisante pour qu'il paraisse coloré, est J.-S. Schönn (*). Occupé de l'examen des *lignes atmosphériques*, il jugea intéressant d'observer l'absorption de la lumière par l'eau. A l'aide d'un tube de 1^m95, il vit dans le spectre de l'eau *deux* bandes, l'une vers D et l'autre près de C. Des indications plus précises font défaut. Il constata aussi que le pétrole donne trois bandes d'absorption, et l'alcool éthylique, une bande. Schönn compléta ses observations plus tard en examinant l'alcool méthylique, avec lequel il trouva deux bandes dans le rouge, puis avec l'alcool amylique et l'acide acétique, pour lesquels il vit

(*) *Poggendorff's Annalen*, VIII, p. 670, et *Wiedemann's Annalen* (2), t. VI, p. 267, 1879.

aussi deux bandes. Soit dit dès maintenant, ces résultats ne concordent pas avec les miens : pour chacune de ces substances, je n'ai constaté qu'une seule bande en opérant sur les matières les plus pures. Il est donc probable que Schönn n'a pas opéré avec des substances de pureté irréprochable ; aussi est-il superflu de préciser les lieux du spectre où ses bandes se sont révélées. Quoi qu'il en soit, je rappellerai que Schönn a déjà été frappé de la similitude des spectres des alcools : « Si nous comparons, dit-il, les trois alcools qui ont fait l'objet de notre examen, il n'est pas possible de méconnaître une certaine parenté (*Familienähnlichkeit*) jusque dans leurs spectres (*). »

J.-L. Soret et E. Sarasin (**) ont examiné aussi le spectre d'absorption de l'eau. Ils ont vu une bande d'absorption dont le milieu correspond à la longueur d'onde 600 environ. Leur observation n'est donc pas non plus d'accord avec celle de Schönn, qui trouva deux bandes pour l'eau ; mais les résultats de mes observations sont conformes à ceux de Soret et Sarasin, car j'ai trouvé également pour l'eau une seule bande, située à la place où $\lambda = 601.7$.

Peu de temps après Schönn, W.-J. Russel et W. Lapraik, à qui les travaux de Schönn paraissent avoir échappé, publièrent des recherches semblables sur un certain nombre de corps organiques et inorganiques (***) . Ils trouvèrent pour les alcools méthylique, éthylique, propylque et amylique des spectres semblables, mais dans chacun d'eux la bande d'absorption se rapprochait d'autant plus de l'extrémité rouge que le poids moléculaire était plus élevé. Les iodures d'éthyle et d'amyle ont fourni un spectre semblable à celui des alcools qui leur correspondent ; de même le nitrate et l'acétate d'amyle, et aussi l'amylène. Les auteurs concluent de là que *l'origine de la bande d'absorption serait indépendante du radical acide*. Les autres matières examinées ont été : le chloroforme, l'éther, l'aldéhyde et l'acide acétiques, puis le benzène, le toluène, le xylène, le phénol, la naphtaline, les mono- et bichlorbenzène, l'ammoniaque et quelques amines, l'aniline, la toluidine et l'acide azotique.

(*) *Loc. cit.*, p. 268.

(**) *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 624, 1884.

(***) *Journal of the Chem. Society*, t. XXXIX, pp. 168-173, 1881.

Chacune de ces substances a donné un spectre traversé par une ou deux bandes; les dérivés de l'azote en ont fourni quelquefois trois ou quatre.

Malgré leur nombre, ces matières ne permettent pas de tirer de la comparaison des spectres des conclusions certaines. Le choix des corps n'a pas assez porté sur des substances ayant des groupes atomiques communs, unis à d'autres groupes dont les modifications chimiques sont suffisamment connues. Le travail de Russel et Lapraik ouvre néanmoins une perspective intéressante; il est dans l'intérêt de la science de la parcourir d'une façon plus complète. C'est donc, je le répète, à titre de complément que je désire faire connaître, à présent, mes propres observations.

Description des expériences.

L'analyse spectrale de tous les liquides employés a été faite au moyen d'un spectroscope à *vision directe*, de grand modèle, construit par F. Schmidt et Haensch, de Berlin. Les matières étaient contenues dans des tubes en verre enveloppés de fort papier noir et fermés à leurs extrémités par des plans de verre fixés à l'aide de douilles lutées au moyen de plâtre gâché avec une solution de gomme arabique. Ce lut est absolument résistant aux hydrocarbures, alcools, éthers, etc. La source lumineuse était une lampe à incandescence Auer; une lentille rendait les rayons parallèles à l'axe des tubes, pour éviter, autant que possible, les réflexions sur les parois.

Des expériences préliminaires ayant fait voir que l'opacité et la largeur des bandes d'absorption étaient en relation avec l'espèce chimique des liquides et avec leur épaisseur, il était nécessaire, tout d'abord, d'assurer la comparaison des spectres en recevant, dans le spectroscope, de la lumière ayant traversé des colonnes comparables. A cette fin, je n'ai pas fait usage de tubes de même longueur pour chaque substance, mais de tubes dont la longueur était proportionnelle au *volume moléculaire* des divers corps; de cette façon, la lumière traversait, dans chaque cas, un nombre égal de molécules. A titre de renseignement, je dirai que le tube à alcool méthylique (le plus court) avait 4 mètres de long et le tube à acétate d'amyle (le plus long) mesurait 15^m04. Dans les cas où l'insuffisance de matière ne permettait pas de remplir un tube de longueur propor-

tionnelle au volume moléculaire en prenant les 4 mètres d'alcool méthylique comme unité, j'ai changé le point de comparaison et je l'ai choisi parmi les corps donnant une bande plus sombre que l'alcool méthylique. Par exemple, l'éther éthylamylique eût demandé une longueur de tube de 14^m96, relativement aux 4 mètres d'alcool méthylique. Mais je ne disposais que de quoi remplir un tube de 3 mètres; j'ai donc comparé cette longueur avec la longueur équivalente d'alcool amylique, qui est 3^m34. L'épaisseur d'alcool méthylique correspondant à 5 mètres d'éther éthylamylique n'est que 1^m55, mais alors la bande de l'alcool n'est pas marquée dans le spectre.

Une exception a été faite pour l'eau, qui a été examinée dans un tube de 4 mètres et non dans un tube de 1^m80, comme l'eût demandé son volume moléculaire. En outre, les solutions dans l'eau ont été examinées dans des tubes de longueur quelconque.

Schönn, Russel et Lapraik ont opéré sur des épaisseurs de liquides non en rapport avec leur volume moléculaire (le plus souvent elle était la même pour des matières différentes); je crois pouvoir attribuer à cette circonstance plusieurs différences que rencontrent leurs observations ainsi que certains écarts de mes propres observations.

L'analyse spectrale a porté sur les substances suivantes :

1. L'eau.
2. L'alcool méthylique.
3. — éthylique.
4. — propylique.
5. — isopropylique.
6. — isobutylque.
7. — amylique.
8. La glycérine.
9. La saccharose (en solution).
10. L'éther éthylique.
11. — éthylamylique.
12. Le formiate d'éthyle.
13. L'acétate de méthyle.
14. — d'éthyle.
15. — d'isobutyle.
16. — d'amyle.
17. Le benzoate d'éthyle.

18. L'acétone.
19. L'aldéhyde benzoïque.
20. L'acide formique.
21. — acétique.
22. — butyrique.
23. Le bromure d'éthyle.
24. L'iodure d'éthyle.
25. Le chlorure d'éthylène.
26. Le bromure d'éthylène.
27. Le chlorure d'amyle.
28. Le bromure d'amyle.
29. Le chloroforme.
30. Le tétrachlorure de carbone.
31. Le chlorure de benzyle.
32. Le sulfure de carbone.
33. Le nitrobenzol.
34. Le nitrotoluol (ortho).
35. Le trinitrophénol.
36. La nitronaphtaline (en solution).
37. La binitronaphtaline (en solution).
38. La figroïne (ébull. 40 à 110).
39. — (— 55-30).
40. — (— 40-70).
41. — (— 70-85).
42. Le pétrole rectifié (ébull. 120-270).
43. L'amylène.
44. Le benzène.
45. Le toluène.
46. Le xylène.
47. Le cumène.
48. L'essence de térébenthine.
49. L'acide oxalique.
50. — malique.
51. — tartrique.

Ces substances ont été les seules que j'ai pu me procurer en quantité suffisante et au degré de pureté nécessaire. Les unes ont été préparées dans mon laboratoire, les autres provenaient de la collection de produits chimiques de l'Université de Liège ; les matières

volatiles ont été rectifiées avec le plus grand soin par distillation dans un appareil entièrement en platine. Chacune a été examinée aussitôt après la purification : le temps modifie, en effet, leur pouvoir absorbant avec une grande rapidité; tel alcool, par exemple, qui est bleu verdâtre quand il vient d'être distillé, est jaune au bout de quelques jours, surtout s'il a subi l'influence de la lumière.

La position des bandes d'absorption a d'abord été relevée à l'aide de l'échelle empirique du spectroscope, puis exprimée en longueurs d'onde λ , à la manière ordinaire. Comme repères, il a été fait usage de raies K, Li, Na, Tl, Sr et In.

Expériences de contrôle.

Pour s'assurer si les divers spectres observés sont véritablement comparables entre eux, et si la cause de leurs différences se trouve dans la structure des molécules, il était nécessaire de vérifier l'influence de l'état moléculaire actuel ainsi que l'influence de la température.

Etat moléculaire. — Au regard de ce facteur, J. S. Konic (*) dit que le spectre de la vapeur du benzène diffère de celui du liquide; il lui manquerait une bande. Je ferai remarquer toutefois que Konic a comparé une épaisseur de vapeur de benzène de 5 mètres avec une épaisseur de liquide de 2 mètres, c'est-à-dire des masses de matières non comparables. Si l'on tient compte de la densité de la vapeur et de celle du liquide, il est facile de calculer que la lumière ne traversera des masses égales de matière que si elle passe par une épaisseur de vapeur 237 fois aussi grande que l'épaisseur de liquide!

La comparaison des vapeurs avec leurs liquides étant incommode, sinon impossible, j'ai eu recours aux solutions réciproques des liquides; pour celles-ci, les tensions moléculaires sont aussi changées, si, à la vérité, elles ne sont pas annulées comme dans les gaz.

Dans une première expérience, j'ai rempli un tube de 5 mètres d'eau pure, puis un autre tube de 5 mètres d'alcool éthylique. Les deux tubes étant placés dans le prolongement l'un de l'autre, on voit

(*) *Beiblätter*, t. IX, p. 669.

la bande de l'eau et la bande de l'alcool. J'ai ensuite mélangé l'eau et l'alcool, et rempli un tube de 6 mètres en supplément à la contraction qui accompagne la solution, par un complément de liquide. Le spectre du mélange a été *identique* au précédent. Une vérification semblable a été faite à l'aide d'alcool éthylique et d'alcool amylique, puis à l'aide d'eau et de glycérine, chaque fois avec le même résultat.

Je rappellerai d'ailleurs que dans mon travail sur la transparence des solutions des sels incolores (*), j'ai déjà constaté que le spectre, de l'eau n'était modifié en rien par la présence des sels disous.

Je citerai encore des observations de A.-E. Botswick (**), qui a trouvé que si dans un mélange de carmin et de bichromate de potassium on voit un déplacement des bandes d'absorption, il n'en est pas de même dans un mélange de fuchsine et de bleu d'aniline. On peut vraisemblablement conclure de là que le *déplacement* n'a lieu que si les corps mélangés sont en état de se combiner; mais alors ce n'est pas l'état *moleculaire* qui entre seul en jeu.

Un travail plus récent, de O. Knoblauch (***) , conduit à la même conclusion.

En résumé, il me paraît établi que la position des bandes d'absorption est plutôt en rapport avec les tensions qui s'exercent dans les molécules qu'avec celles des molécules entre elles.

Influence de la température.

W.-J. Russel et W. Lapraik (iv) trouvèrent que le spectre de la chlorophylle se modifie par la chaleur comme par l'action des acides.

J'ai donc comparé le spectre de quelques substances (chlorure d'éthylène, alcool amylique, benzoate d'éthyle) à 0° et à environ 50°. Le tube de 2 mètres de long qui contenait les liquides, occupait le milieu d'une longue cuvette que l'on remplissait alternativement de glace et d'eau chaude. Il ne s'est manifesté aucune différence dans

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXI, p. 640, 1896.

(**) *Jahresbericht für reine Chemie*, 1889, p. 320.

(***) *Wiedemann's Annalen*, t. XLIII, pp. 738-783, 1891.

(iv) *Journal of the Chem. Society*, t. XLI, pp. 334-339

les spectres. On peut donc admettre que la position des bandes d'absorption n'est pas influencée par la température dans les limites indiquées. Ce résultat, qui est conforme, au fond, au précédent, donne à penser que la chlorophylle subit, sans doute, une altération chimique au contact de l'eau quand la température s'élève, comme elle en subit sous l'influence des acides dissous ou des sels.

RÉSULTATS DES OBSERVATIONS.

Couleur des corps et fluorescence. — L'examen des cinquante et un corps mentionnés plus haut a confirmé entièrement mes observations antérieures (*) au sujet de la couleur des matières organiques. Les corps organiques sont de couleur jaune plus ou moins foncée, selon l'épaisseur de la couche liquide, si leur molécule ne renferme aucun groupe *oxhydryle* (OH).

Lorsque cette condition n'est pas remplie, les corps sont bleus, bleu-vert, verts ou vert jaunâtre, selon la prépondérance du chaînon carboné sur le ou les groupes OH. Ainsi l'alcool butylique, qui compte un (OH), est vert-jaune, tandis que l'acide tartrique, qui en a quatre, donne une solution bleue immédiatement après la filtration sur du noir animal pur. De même, une solution de sucre pur est bleue, malgré les deux chainons C₆ que contient sa molécule, tandis que l'alcool amylique est vert jaunâtre, bien que dérivant seulement d'une chaîne C₃. Dans mon travail précédent (**), j'avais examiné déjà les acétates d'éthyle et d'amyle, que l'on peut envisager comme des homologues supérieurs de l'acide acétique, afin de vérifier l'altération de la couleur de l'acide libre. Ces éthers se sont montrés jaune verdâtre. Aujourd'hui la série est complétée pour l'acétate de méthyle et l'acétate d'isobutyle; aussi la gradation de la couleur est-elle intéressante à observer : l'acétate de méthyle est bleu sans mélange; ce n'est qu'à l'étage éthylique (C₂H₅) que la nuance verte apparaît, pour virer ensuite de plus en plus au jaune à mesure de l'allongement de la chaîne carbonée. Le groupe OH forme donc bien la tête de la série OC_nH_{2n+1}, dont les termes entrent dans la com-

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXI, pp. 246-256.

(**) *Loc. cit.*

position des éthers; en un mot, les éthers composés forment la suite des acides au regard de la couleur.

Ces phénomènes de coloration me paraissent montrer, jusque dans leur dégradation successive, la présence réelle de groupes atomiques distincts dans les molécules carbonées.

Je ne terminerai pas ce paragraphe sans mentionner encore un fait qui se rapproche des phénomènes de coloration, car il est de ceux qui se constatent immédiatement par la vue.

La *fluorescence* que certaines matières montrent sous faible épaisseur, comme c'est le cas par exemple pour une solution de sulfate de quinine, est à ranger à la suite des phénomènes de coloration. Comme la couleur, elle apparaît chez certains liquides seulement quand on envisage des épaisseurs suffisamment grandes. Pour constater le fait, j'ai rempli des tubes de verre, de 3 mètres de long, de différents liquides et je les ai éclairés *latéralement* au moyen de la lumière du jour, en empêchant, par un écran, la lumière d'entrer *longitudinalement* dans l'appareil. En regardant alors dans la direction de la longueur du tube, on voit la paroi éclairée, d'une couleur bleu foncé, alors même que par transmission le liquide est jaune. Cette fluorescence a pu être constatée avec tous les hydrocarbures cycliques cités plus haut, mais non avec les dérivés qui, comme l'essence de téribenthine, portent des chaînes latérales assez longues et sont plus saturées; elle a fait défaut aussi chez toutes les combinaisons *aliphatisches*. Il paraîtrait donc que cette faible *fluorescence* est le propre du benzène, comme la *couleur bleue* est le propre de l'eau, *fluorescence* et *couleur* diminuant chacune à mesure que la complication des dérivés du benzène ou de l'eau grandit, pour finir par reparaître, l'une ou l'autre, dans des composés particuliers de complication extrême.

Spectres continu.

Toutes les substances que j'ai examinées n'ont pas donné un spectre interrompu par une ou plusieurs bandes. Quelques-unes ont fourni un spectre continu, l'absorption de la lumière étant générale dans la région visible, ou intéressant, tout au moins, les extrémités du spectre.

Il importe de distinguer d'abord les corps à *spectre continu* et de

s'assurer s'ils permettent de faire une remarque générale sur leur structure moléculaire.

Le premier point frappant, c'est que les combinaisons à un atome de carbone donnent un spectre continu ou un spectre à bandes extrêmement peu sombres. Ainsi, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, l'acide formique ont un spectre continu; le chloroforme, l'alcool méthylique, un spectre dans lequel les bandes apparaissent seulement comme une ombre. Or le CS_2 et le CCl_4 sont des combinaisons symétriques, tandis que HCCl_3 et $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ ne le sont pas; l'acide formique H.CO.OH ne l'est pas non plus, mais peut-être le groupe carboxyle CO_2H est-il doué d'une transparence telle que sur une épaisseur de 3^m75 (équivalente à 4 millimètres d'alcool méthylique) la bande d'absorption ne se marque pas (*).

Un second point remarquable est que les combinaisons polycarbonées donnent aussi un spectre continu quand leur symétrie chimique est plus ou moins complète. Tel est le cas pour l'acide oxalique (en solution), l'acide tartrique (id.), la glycérine, la saccharose, l'acide malique et même le trinitrophénol, dans lequel les trois groupes NO_2 sont en position symétrique (1, 3, 5) autour du noyau C_6 .²

Si l'on rapproche ces points d'une remarque faite par Nietzki dans son traité des matières colorées organiques (**), il est impossible de méconnaître une certaine analogie entre les propriétés optiques des combinaisons aliphatiques *incolores* et des combinaisons cycliques colorées. « On voit, dit Nietzki, que la constitution des *chromogènes* dont il est question, est définie par un groupe *chromophore* qui fait partie d'une chaîne fermée et se distingue essentiellement des autres groupes par sa valeur et ses attaches. Même quand il y a quatre C secondaires dans une molécule, comme dans l'acide rhodizonique $\text{C}_6(\text{OH})_2\text{O}_4$, la coloration persiste. Mais quand les six atomes de C passent à l'état secondaire, comme c'est le cas dans le perchinone C_6O_6 , la couleur disparaît complètement. » En d'autres termes, un groupe chromophore tel que $\text{C}'\text{O}$ cesse d'agir comme colorant, même dans les combinaisons cycliques, lorsqu'il se trouve distribué symétriquement dans une molécule.

(*) Même pour une épaisseur double de liquide, le spectre reste continu.

(**) *Chemie der organischen Farbstoffe*, p. 10, 1894.

Il est sans doute permis d'étendre cette remarque aux corps aliphatiques : CCl_4 , CS_2 , $(\text{CO}_2\text{H}_2$, etc. ; ceux-ci présenteraient une résistance homogène à la lumière par suite de l'équilibre des tensions dans leurs molécules ; mais lorsque les atomes ou groupes différents du carbone se distribuent inégalement autour d'un chainon carboné, c'est-à-dire lorsque les substituants de l'hydrogène sont surtout concentrés vers l'une des extrémités de ce chainon, la résistance au passage de la lumière n'est plus homogène : certains faisceaux d'ondes (généralement comprises entre $\lambda = 600$ et $\lambda = 650$) sont alors facilement éteints.

Spectres à bandes.

D'après ce qui a été dit dans le paragraphe précédent, nous ne rencontrerons ici que des substances dont le chainon carboné a des extrémités *hétérogènes*. Les résultats seront plus commodément dominés, si l'on adopte l'ordre suivant dans l'observation des corps : 1^o alcools; 2^o acides; 3^o éthers (simples, haloïdes et composés); 4^o hydrocarbures.

Voici d'abord les résultats des observations; j'ai fait figurer, afin de comparaison, les résultats de Russel et Lapraik chaque fois que nous nous sommes rencontrés sur les mêmes substances; ils sont marqués par les lettres R et L.

Alcools.

	Millé. de la bande.	Largeur. de la bande.	R et L
Eau.	601,7	7,0	603,0 (*)
Méthanol	639,5	18,2	632,0
Éthanol	633,7	6,6	638,5
Propanol 1	636,7	7,0	632,5
— 2	634,5	8,2	—
Isobutanol (**)	636,4	10,2	—
Amyle (**)	638,1	10,8	634,0

(*) Ces nombres sont deduits de la planche qui accompagne le mémoire de Russel et Lapraik.

(**) Sous une épaisseur de 15 mètres, on constate une seconde vague, vers 662.

Il est à remarquer que l'*opacité* de la bande des alcools est inégale : elle est très faible pour le méthanol, puis, toutes choses restant égales d'ailleurs, elle est plus faible pour les termes de rang impair ($\text{CH}_3\cdot\text{OH}$; $\text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{OH}$; $\text{C}_8\text{H}_{11}\cdot\text{OH}$) que pour les termes de rang pair ($\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$; $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{OH}$). Il est très curieux de constater toutefois que le *propanol* 2, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{OH}]$, se comporte comme s'il était de rang pair.

Acides.

	Milieu de la bande.	Largeur de la bande.	R et L.
Acide formique	Pas de bande.	—	—
— acétique	614,7	3,4	613,0
— butyrique	635,3	9,8	—

Éthers.

	Première bande.		Seconde bande.		R. et L.
	Milieu.	Largeur.	Milieu.	Largeur.	
Ether éthylique	633,8	6,6	—	—	630
— éthylamylique	636,4	11,4	(2 bandes juxtaposées)	—	—
Formiate d'éthyle	632,0	8,6	—	—	—
Acétate de méthyle	624,7	21,2	(2 bandes juxtaposées)	—	—
— d'éthyle	632,0	6,6	615,4	3,6	—
— d'amyle	636,9	9,0	615,0	4,0	—
Butyrate d'éthyle	635,3	9,8	(2 bandes juxtaposées)	—	—
Benzoate d'éthyle	633,8	5,9	605,6	14,2	—
Bromure d'éthyle	633,0	6,5	628,2	11,0	—
Iodure d'éthyle	624,0	8,0	—	—	625
Chlorure d'amyle	636,9	9,8	630,4	3,3	—
Bromure d'amyle	636,9	9,8	625,7	6,0	—
Iodure d'amyle	—	—	—	—	632
Chlorure d'éthylène	622,7	8,0	542,3	2,0	—
Bromure d'éthylène	620,6	8,3	542,3	2,0	—
Chlorure de benzyle	606,9	42,2	562,5	4,0	—
Chloroforme	626,7	1,0	613,3	8,4	615

Hydrocarbures.

	Première bande.		Seconde bande.		R. et L.
	Milieu.	Largeur.	Milieu.	Largeur.	
Ligroïne (33°-45°)	648,6	1,0	636,4	8,2	—
— (40°-70°)	648,6	1,0	636,4	8,2	—
— (40°-110°)	655,0	2,0	644,0	4,8	—
— (70°-85°)	650,0	1,0	637,0	6,5	—
Pétrole (120°-270°)	646,7	22,7	—	—	—
Amylène	632,0	8,0	—	—	632
Benzène	606,5	9,0	563,0	6,0	610, 533
Toluène (*)	613,0	14,6	563,0	6,0	612
Xylène	636,9	9,8	611,0	10,1	612, 636
Cumène	637,7	11,4	524,4	10,3	—
Carvène			Spectre vague.		—
Essence de térébenthine (**) .	626,1	8,6	636,4	11,4	610, 636

Autres corps.

	Première bande.		Seconde bande.		R. et L.
	Milieu.	Largeur.	Milieu.	Largeur.	
Acétone	632,0	6,5	619,6	6,3	—
Benzaldéhyde	606,9	12,2	514,0	3,0	—
Nitrobenzène	603,2	3,6	589,7	11,4	—
Nitrotoluène	606,2	3,5	591,2	16,5	—
Nitronaphthaline			En solution dans l'alcool. — Spectre vague.		—
Binitronaphthaline			Id.		Id.

Les conclusions à tirer de ces résultats me paraissent être les suivantes.

La position des bandes d'absorption ne dépend pas, d'une manière essentielle, du poids moléculaire des corps. En effet, des substances de même poids moléculaire fournissent des bandes différentes. Par exemple, l'acide acétique et les deux propanols ont pour poids moléculaire 60, tandis qu'ils donnent les bandes 614,7; 634,5 et 636,7;

(*) Le toluène a une troisième bande faible, à 602,7.

(**) L'essence de térébenthine a une troisième bande à 615,8.

l'acétate d'éthyle, l'amyloïde et l'acide butyrique ont tous trois pour poids moléculaire 88, et cependant on constate pour le premier corps *deux bandes* (613,4 et 632,0) lorsque les derniers n'en ont qu'une (658,1 et 655,5), etc.

Il est visible aussi que le *poids spécifique* et le *volume moléculaire* sont sans influence immédiate sur la position des bandes. Celle-ci paraît en relation directe avec les *groupes hydrocarbonés* entrant dans la composition des molécules et en relation indirecte avec les groupes complémentaires.

Dans la série des alcools, chaque groupe alkyle donne une bande spéciale dont la position dépend, sans doute, de sa structure, mais qu'il n'est pas possible de mettre en relation avec le poids moléculaire, comme Russel et Lapraik l'ont fait dans leur mémoire. Les bandes ne s'approchent pas régulièrement de l'extrémité rouge du spectre à mesure que le *groupe alkyle* grandit. Cette conclusion se dégage même des observations de Russel et Lapraik que j'ai reproduites plus haut. Dans la série des acides, le déplacement de la bande vers le rouge paraît suivre l'augmentation du poids moléculaire, mais le nombre des corps examinés est trop faible pour conclure avec certitude.

Si la position des bandes est *spéciale* aux groupes alkyles, il est important de s'assurer si elle se conserve dans les corps qui renferment des alkyles identiques.

On aura à comparer d'abord des corps différents, mais dans lesquels la *liaison* de l'alkyle est dans les mêmes conditions chimiques; ensuite on comparera des corps dans lesquels cette *liaison* est *hétérologue*.

Poursuivons d'abord la bande du groupe *éthyle* à travers ses combinaisons oxygénées.

Dans l'éthanol C_2H_5OH , la bande est à 655,7, et dans l'éther éthylique $C_2H_5O.C_2H_5$, nous la trouvons à 653,8 avec la même largeur; la position est donc identique. Dans le formiate d'éthyle, elle est à 652; dans l'acétate d'éthyle, on voit *deux bandes*, l'une à 652 et l'autre à 615,4; or l'acide acétique a donné une bande à 614,7; il est donc permis de regarder la première bande comme causée par C_2H_5 et la seconde par le radical acétyle $CH_3.CO$. Dans le butyrate d'éthyle, il n'y a qu'une bande (655,5), mais sa largeur est 9,8, comme dans l'acide butyrique lui-même. Ici la bande de

C_2H_5 est couverte par celle du radical butyryle $C_5H_7.CO$. Dans le benzoate d'éthyle, ce recouvrement n'a plus lieu : il y a deux bandes distinctes, l'une à 633,8 et l'autre à 605,6, qui est sans doute celle du radical benzoyle (C_6H_5CO), car on trouve dans le benzène une bande dans la position 6'6,5.

On voit donc que si une molécule organique est formée de fragments distincts, caractérisés par une bande spéciale, elle fournit un spectre dans lequel s'inscrit chacun de ces fragments.

Voyons si le fait persiste dans d'autres groupes. L'amyle a une bande à 638,1 ; or, celle de l'éthanol étant à 633,7, le groupe amyle C_5H_{11} et le groupe C_2H_5 réunis devront donner deux bandes dont le milieu sera à

$$\frac{638,1 + 633,7}{2} = 635,9,$$

or on trouve, pour l'éther éthylamylique $C_2H_5-O-C_5H_{11}$, la bande dans la position 636,1, ce qui peut être regardé comme suffisant.

L'acétate d'amyle donne deux bandes : 636,9 et 615,0. La première est, malgré son léger déplacement (voir plus loin), celle de l'amyle, et dans la seconde on retrouve celle de l'acétyle.

Dans la comparaison des bandes de l'alcool méthylique et de l'acétate de méthyle, les résultats paraissent moins évidents, par suite de l'incertitude qui règne sur les limites de la bande du méthyle ; nous avons vu que celle-ci se présente comme une ombre dans le spectre ; néanmoins il est très remarquable que la somme des largeurs des bandes du méthyle et de l'acétyle est à peu près égale à la largeur de la bande de l'acétate de méthyle : $48,2 + 5,4 = 21,6$, au lieu de 21,2.

Passons à présent au cas où la liaison des alkyles a lieu avec des atomes hétérologues.

Dans le bromure d'éthyle, nous retrouvons la bande à 633,0 au lieu de 633,7 que donnait l'éthanol ; mais dans l'iодure d'éthyle, il y a un déplacement certain de la bande, car elle est à 624, c'est-à-dire bien en dehors des limites des erreurs d'observation. Pour le chlorure et le bromure d'amyle, on obtient la même position 636,9, qui est très voisine de 638,1 trouvée pour l'alcool et qui se confond avec 636,9 correspondant à l'acétate d'amyle. J'ajouterais que Russel et Lapraik ont trouvé 632 pour l'iодure d'amyle. Le chlorure et le

bromure d'éthylène ont fourni respectivement 622,7 et 620,6. On remarquera que les déplacements des bandes dans ces combinaisons hétérologues suivent un ordre régulier : les bandes s'écartent plus du rouge du spectre quand le chlore est remplacé par l'iode. Or la position des bandes n'étant pas en relation directe avec le poids moléculaire ni avec la densité des corps, il ne reste qu'à supposer qu'*elle varie avec l'affinité chimique*, c'est-à-dire avec l'intensité de la *tension* que provoque dans la molécule la liaison du carbone avec Cl, Br ou I.

Si cette conclusion est vraie, on reconnaîtra qu'un faible déplacement des bandes devra nécessairement avoir lieu aussi quand un *alkyle* déterminé entre dans la composition de corps différents à liaisons de même nature chimique. C'est peut-être à cette circonstance que l'on doit attribuer les petites différences relevées dans la comparaison des alcools et des acides avec les éthers.

Hydrocarbures.

Ces corps ont donné aussi des spectres à bandes. Si l'on fait état des considérations émises plus haut au sujet de la cause de la présence ou de l'absence de bandes dans le spectre, on regardera les hydrocarbures comme n'étant pas formés de molécules homogènes dans lesquelles les tensions seraient équilibrées. Malgré l'identité matérielle des atomes d'hydrogène, on doit concevoir qu'un certain nombre d'entre eux ne forment pas aussi intimement *groupe* avec les chaînons carbonés. Ainsi on remarquera que l'amylène a une bande unique à 632, tandis que les hydrocarbures cycliques (benzène, toluène, etc.) en ont *deux ou trois*. On peut se demander si ce fait n'est pas en relation avec la facilité de formation des produits de bi- et de trisubstitution dans ces corps.

Si nous comparons la position des bandes dans les hydrocarbures cycliques, nous pourrons faire quelques remarques curieuses.

Le benzène a une bande à 606,5 et une autre à 565 ; la première correspond sans doute à la seconde bande du *benzoate d'éthyle*, qui a été trouvée à 603,6 ; elle est peut-être propre au groupe C_6H_5 .

Le toluène, le xylène, le cumène ont leur première bande (celle qui est la plus rapprochée de l'extrême rouge du spectre) respectivement à 615, 636,9 et 637,7, c'est-à-dire de plus en plus vers le

rouge et de plus en plus vers la position de la bande du groupe *méthyle* qui a été trouvée à 639,5 dans l'alcool méthylique. Or ces trois hydrocarbures ont aussi, respectivement, 1, 2 ou 3 groupes CH₃ dans la molécule; on est donc porté à conclure que ce groupe fait sentir son influence d'autant plus qu'il entre un nombre beaucoup plus grand de fois dans la composition de l'hydrocarbure. En outre, dans chaque cas, la position paraît influencée par la tendance du groupe C₆ à absorber les rayons 606. Ce qui tend à donner un appui à cette manière de voir, c'est que le benzène et le toluène ont une bande *commune* à 563, c'est-à-dire assez loin de la sphère d'influence d'un groupe méthyle. S'il y a deux ou trois groupes méthyle (xylène et cumène), la bande commune apparaît à 611,0 et à 612,4, c'est-à-dire toujours davantage vers l'extrémité rouge.

L'essence de térébenthine, qui est en majeure partie formée de pinène CH₅.C₆H₆.C₅H₇, donne une bande à 636,1, voisine donc de celle du méthyle, et une autre à 646,1, qui n'est pas éloignée de la première bande de la ligroïne (648,6). On ne perdra pas de vue que le pinène est un hydrocarbure plus saturé que les dérivés proprement dits du benzène.

Je ne ferai pas ressortir les remarques que suggèrent les ligroïnes de divers points d'ébullition comparativement avec le pétrole, parce que tous ces corps sont des mélanges non définis.

Autres corps.

La benzaldéhyde donne une première bande à 606,9; elle correspond sans doute à la bande 606,5 du benzène; puis une autre bande particulière à 541.

Le nitrobenzène et le nitrotoluène donnent lieu à des observations analogues à celles qui se rapportent au benzène et au toluène; les bandes se rapprochent plus de l'extrémité rouge du spectre quand la molécule renferme le groupe CH₃. Il est curieux de constater que le groupe NO₂ ne donne pas, dans ces dérivés nitrés, cette multitude de bandes que l'on observe à l'aide du peroxyde d'azote libre (j'en ai compté *au moins* 55).

Quant à l'acétone, elle donne une première bande (632) qui se rapproche de celle de l'alcool isopropylique (634,5), et une autre bande particulière, à 619,6.

CONCLUSIONS.

Malgré les lacunes que ces observations présentent encore, on peut, je crois, résumer comme il suit les résultats auxquels elles ont conduit.

Les corps organiques passant pour incolores ne donnent pas de spectres à bandes d'absorption quand leur molécule est formée de chaînons carbonés autour desquels des atomes ou des groupes hétérologues sont distribués d'une manière sensiblement égale ou symétrique.

Lorsque, au contraire, ces atomes ou ces groupes sont concentrés ou réunis à l'une des extrémités de la chaîne carbonée, les corps donnent des spectres à bandes. Le nombre de ces bandes paraît en relation étroite avec le nombre des groupes hydrocarbonés que l'on doit distinguer dans la molécule : ainsi, par exemple, un éther composé donnera deux bandes dont l'une correspondra au radical acide et l'autre au radical alcoolique, alors que l'acide et l'alcool isolés ne fournissaient chacun qu'une seule bande. La position de ces bandes paraît spéciale à chaque groupe et elle se conserve, le plus souvent, pour chacun d'eux, quel que soit l'étage chimique du groupe avec lequel celui-ci est associé. Elle est donc caractéristique, au moins pour les substances dans lesquelles les liaisons ne dépassent pas un certain degré de complication.

Si deux groupes se trouvent unis assez intimement pour que l'influence de l'un retentisse sur l'autre, les bandes propres à chaque groupe pris isolément sont déplacées (cas des dérivés méthylés du benzène) ; elles tendent même à se confondre en une bande résultante. Les corps compliqués formés d'un grand nombre de groupes fortement unis les uns aux autres, pourront donc donner des spectres plus simples ; ils se rapprochent, à cet égard, des corps dont la structure est homogène.

On observe encore un déplacement des bandes d'absorption dans les séries hétérologues, suivant les variations de l'affinité des groupes hydrocarbonés pour les groupes hétérologues, alors même que ces derniers ne sont pas de nature à produire une absorption d'ondes lumineuses de longueur déterminée.

En somme, ces observations viennent à l'appui de la théorie chimique des corps organiques telle qu'elle s'est développée à la suite des idées que Kekulé a introduites dans la science : un corps organique n'est pas un tout homogène, mais il est assimilable à un organisme formé de parties diverses concourant à imprimer à l'ensemble le caractère de l'individualité. L'analyse spectrale permet de découvrir ces parties, mais seulement dans les matières dont la constitution répond à des conditions de simplicité statique et dynamique telles que la réalisent le plus souvent les matières dites *incolores*.

Sur le rôle des composés ferriques et des matières humiques dans le phénomène de la coloration des eaux et sur l'élimination de ces substances sous l'influence de la lumière solaire.

(Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 3^e série, t. XXXIV, n^os 9-10, pp. 578-600, 1897.)

J'ai montré, il y a déjà longtemps (*), que les diverses teintes des eaux des lacs et des mers pouvaient avoir pour cause la présence de particules solides, incolores par elles-mêmes, mais de dimensions si petites qu'elles ne se déposent pour ainsi dire plus par le repos. Suspendues dans l'eau, comme un fin brouillard se tient dans l'air, elles constituent un milieu trouble, particulier, doué de la propriété d'offrir moins de résistance au passage des rayons lumineux peu réfrangibles. La lumière passant par un tel milieu aura donc une teinte jaune orange plus ou moins pure qui, par sa combinaison avec la couleur bleue propre à l'eau pure, produira pour notre œil une couleur verdâtre dont la nuance dépendra de l'intensité relative du trouble.

Cette explication a l'avantage de rendre compte aussi des phénomènes d'illumination des eaux de la nature. En effet, si l'eau était absolument limpide, elle serait un milieu optiquement vide, c'est-à-dire incapable de diffuser la lumière incidente; en un mot, elle nous paraîtrait sombre, noire même, dans les régions assez profondes pour que le fond ne se trouve pas éclairé.

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 3^e série, t. V, pp. 55-84, 1883, et t. XII, pp. 814-857, 1886.*

Plus tard, j'ai montré que les courants de convection calorique pouvaient aussi jouer un rôle dans le phénomène de l'*illumination* (*). Enfin, les sels incolores dissous dans l'eau de la mer opposent, de leur côté, au passage de la lumière une résistance qui paraît être en relation avec leur degré d'*ionisation*, c'est-à-dire de *dissociation électrolytique* (**).

On le voit, le résultat de ces expériences offre ceci de particulier qu'il dispense de recourir à des substances colorées pour expliquer les teintes si variées des eaux de la nature. Cette simplification est nécessaire dans certains cas, car, comme je l'ai fait remarquer dans mon premier travail, il est, des eaux vertes dans lesquelles l'analyse chimique a été impuissante à déceler une proportion de substances naturellement jaunes ou brunes, suffisante pour exercer une influence sensible. Mais il n'est pas moins vrai que, dans un grand nombre de cas, les substances colorées contenues dans l'eau pourront jouer un rôle prépondérant, au point qu'on sera porté à leur attribuer surtout, sinon exclusivement, la cause de la teinte verte ou jaunâtre de certaines eaux.

Les substances colorées en jaune ou en brun qui se rencontrent le plus fréquemment dans nos eaux sont les combinaisons ferriques et les matières humiques. C'est à l'aide de ces dernières surtout que Wittstein s'est expliqué (***) la diversité de couleur des lacs et des rivières. Je me propose, dans ce travail, d'examiner quelle proportion de ces substances colorées l'eau doit renfermer pour que leur influence l'emporte dans le phénomène de la coloration.

Cet article se divisera donc en trois parties. La première comprendra les essais faits au moyen des combinaisons ferriques; la deuxième, les essais exécutés à l'aide des matières humiques, et la troisième, le résultat obtenu par l'emploi simultané de ces matières. A ce propos, je dirai dès maintenant que j'ai constaté l'*incompatibilité* des matières humiques et des composés ferriques, surtout à la lumière. Si une eau reçoit, par suite de circonstances particulières, à la fois des matières humiques et des composés ferriques, il se pro-

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXI, pp. 94-110, 1896.

(**) *Ibidem*, t. XXXI, pp. 640-654, 1896.

(***) *Vierteljahrsschrift fur prakt. Pharm.*, t. X, p. 342, 1861.

duit aussitôt un travail d'élimination qui ne cesse que par la précipitation ou la destruction totale de l'une des substances antagonistes. Dans la plupart des cas même, celles-ci succombent toutes deux dans la lutte, de sorte que l'eau demeure épurée au point où nous la trouvons dans les grands lacs et dans l'océan. La troisième partie de cette étude traitera donc plutôt de l'*élimination des matières colorées* que de leur action collective.

I. — DE L'INFLUENCE DES COMPOSÉS FERRIQUES.

Il résulte de l'ensemble des études qui ont été faites sur les solutions des sels ferriques, que ceux-ci sont totalement dissociés à l'état d'acide et d'hydrate de fer colloidal dès que la solution est tellement étendue que sa coloration soit à peine sensible sur une épaisseur d'une vingtaine de centimètres (*).

Le composé ferrique qui se rencontre dissous dans les eaux limpides naturelles doit donc être de l'*hydrate colloidal*. Pour reproduire cet état, il importe peu que l'on ajoute l'un ou l'autre sel ferrique à l'eau destinée à l'examen, pourvu que l'acide d'où dérive le sel ne soit pas lui-même coloré : chlorure, azotate, sulfate ou silicate ferrique dégageant chacun de l'hydrate colloïdal dans la solution. En conséquence de cette remarque, je me suis borné à faire usage, dans mes essais, du sel que l'on peut préparer le plus commodément à un titre déterminé : le *chlorure ferrique*.

La question à résoudre était celle de savoir quelle proportion d'hydrate ferrique colloidal l'eau pure, bleue, peut contenir sans préjudice sensible pour sa couleur, et pour quelle proportion l'eau devient nettement verte et nettement jaune.

A cette fin, j'ai dissous d'abord 0^{gr}700 de fer pur dans l'eau régale. Ce poids de métal équivaut à 1 gramme de Fe₂O₃ ou 1^{gr}557 d'hydrate Fe₂(II)₆. Après dessiccation complète du produit au bain-marie, je l'ai dissous dans 1 litre d'eau pure, distillée dans un appareil de platine. J'ai donc eu de la sorte une solution jaune-brun au titre de 1 %. Elle a été diluée ensuite de plus en plus et examinée, après

(*) Voir mon article : Sur l'hydrolyse du chlorure ferrique. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e série, t. XXXIV, n° 8, pp. 255-268, 1897.)

chaque degré de dilution, dans un tube de 5 mètres de long. Voici le résultat des observations :

Titre de la solution	Couleur.
1 pour 16,000 . . .	Brun acajou, sombre.
1 — 100,000 . . .	Jaune foncé.
1 — 1,000,000 . . .	Jaune.
1 — 2,000,000 . . .	Jaune d'or.
1 — 4,000,000 . . .	Jaune avec pointe de vert.
1 — 6,000,000 . . .	Plus jaune que verte.
1 — 8,000,000 . . .	Vert d'herbe.
1 — 10,000,000 . . .	Vert avec une pointe de bleu.
1 — 12,000,000 . . .	Vert plus bleu.
1 — 18,000,000 . . .	Bleu verdâtre.
1 — 20,000,000 . . .	Bleu avec pointe de vert.
1 — 21 000,000 . . .	Bleu comme l'eau pure.

On le voit, pour que le bleu de l'eau pure ne se trouve pas entamé par la présence du composé ferrique, il faut que celui-ci se trouve dispersé dans vingt-quatre millions de fois son poids d'eau.

Ce résultat conduit à une conséquence inattendue. Pour la saisir, voyons quelle proportion de composés ferriques renferment en général les eaux naturelles. Je ne ferai état que des analyses qui méritent toute confiance ; elles ne sont pas nombreuses.

M. le Prof^r Chuard, de Lausanne, a bien voulu procéder à un dosage du fer contenu dans le lac Léman, à la suite d'une demande que j'avais adressée, à ce sujet, à M. le Prof^r Forel. Il me sera permis de lui réitérer mes remerciements pour son obligeance.

En opérant sur 14 litres d'eau, M. Chuard a trouvé que le Léman renferme 0^o00055 d'oxyde ferrique Fe_2O_5 par litre, soit 1 gramme d'oxyde ferrique pour 5050 litres, ou 1 d'oxyde ferrique pour 5050503 d'eau. Or, d'après le tableau précédent, de l'eau chargée de cette proportion de fer est *jaune* et non *bleue* comme le Léman. Pour contrôler le fait, j'ai préparé une solution au titre exact de 0^o00055 de Fe_2O_5 par litre, et j'ai pu constater qu'en effet *elle est jaune, sans trace de bleu*.

D'autre part, l'eau de la Meuse est verte quand, à la suite d'un temps sec de longue durée, elle est arrivée à sa plus grande limpi-

dité. Or j'ai fait, en 1885-1884, en collaboration avec M. le Dr E. Prost (*); chaque jour, une analyse de l'eau de ce fleuve; je déduis de ces recherches, comme moyenne de toute une année, que l'eau filtrée de la Meuse renferme 0⁰⁰⁰⁷⁰³¹ de Fe₂O₃ par litre (soit donc 2,15 fois plus que le lac Léman) ou 1 d'oxyde ferrique pour environ 1500000 d'eau. Une telle solution est nettement *jaune* et non verte, d'après le tableau précédent.

Si l'on passe aux analyses qui ont été faites à l'aide d'autres eaux naturelles, analyses qui paraissent avoir été exécutées dans de bonnes conditions, on formera un tableau que je crois utile de reproduire ici, au regard de l'importance que me paraît avoir, pour l'hydrologie, le fait que je signale.

Eaux	Proportion de Fe ₂ O ₃ dans 1 litre.	Observateurs.
Mer Baltique	0,00085	
Mer Blanche	0,00143	
Océan Glacial	0,00143	
Océan Atlantique	0,00143	C. SCHMIDT (<i>Jahresbericht</i> , 1877, p. 1370).
Océan Indien	0,00214	
Mer Rouge	0,00314	
Mer Caspienne	0,00074	
Mer à Nice	0,00700	
Seine	0,00040	
Marne	0,00150	BOUSSINGAULT (<i>Compt. rend.</i> , 74 , p. 1353).
Puits de Grenelle . . .	0,00160	
Rhin	0,00012	H. VORL (<i>Dingl. J.</i> , 199 , p. 311).
Moldau (Prague) . . .	0,0024	STOBBA (<i>Jahresbericht</i> , 1873, p. 1233).
Danube	0,00027	WOLFBAUER (<i>Monatsh f. Chemie</i> , 4 , p. 417).
Lac de Gmunden . . .	0,00100	GODEFFROY (<i>Jahresbericht</i> 1882, p. 1623).
Lac bleu de Kukunor (Thibet)	0,00170	C. SCHMIDT (<i>Jahresbericht</i> , 1877, p. 1370).

On voit, d'après l'échelle des couleurs des solutions ferriques, que la proportion d'oxyde ferrique est telle, dans chacune de ces eaux,

(*) *Annales de la Société géologique de Belgique*, t. XI, 1884.

qu'aucune, pour ainsi dire, ne peut être ni bleue, ni même verte : seule l'eau du Rhin renferme assez peu de fer pour ne pas se trouver trop en désaccord avec la couleur de ce fleuve. En revanche, s'il n'y a pas d'erreur dans l'analyse de l'eau de la mer à Nice, il y aurait 1 d'oxyde ferrique dans 150000 parties d'eau (nombres ronds), car

$$\frac{1000}{0,007} = 142,859;$$

à ce compte, la Méditerranée serait jaune brunâtre au lieu d'être bleue.

Il paraît donc certain que dans les eaux de la nature, le fer ne se trouve pas à l'état de combinaison ferrique formant une solution physiquement homogène, comme celles que nous préparons dans les laboratoires. Nous trouverons la solution du problème dans la troisième partie de ce travail, où nous verrons qu'une partie des matières humiques forme, avec l'hydrate de fer colloidal, une *combinaison insoluble* qui va s'éliminer, tandis qu'une autre partie des matières humiques se précipite à la suite d'une *oxydation* causée par le composé ferrique, lequel passe alors à l'état *ferreux*, d'un pouvoir colorant vert, sans importance ici.

II. — DE L'INFLUENCE DES MATIÈRES HUMIQUES.

Pour me procurer des matières humiques convenables, j'ai puisé de l'*eau noire* des tourbières du *plateau de la Baraque Michel*. c'est le plateau le plus élevé, comme on sait, de la Belgique. Je pouvais être certain de recueillir, de cette manière, de l'eau non souillée par des produits industriels ou autres, et ne renfermant véritablement que les composés solubles, brun-noir de la tourbe. Il y a donc toute apparence que la matière dont j'ai fait usage se rapproche beaucoup, sinon tout à fait, des substances humiques que l'on peut rencontrer dans les eaux naturelles, dites pures.

De fait, l'eau que j'ai puisée était noire comme de l'encre par réflexion sur place, mais brune comme du café léger par transparence sous une épaisseur de 20 centimètres. Elle s'est laissée filtrer sur un filtre de papier, bien qu'avec grande lenteur; ceci prouve que la matière brune n'est pas en solution parfaite. Sa densité était

de 0,99885 à 25°5. Comme à cette température l'eau pure a une densité de 0,99759, l'eau de tourbe était donc

$$\frac{0,99885}{0,99759} = 1,0012 \text{ fois plus dense.}$$

Au spectroscope, elle donne un spectre sombre, continu, dans lequel on voit seulement le rouge et le vert, pas de bleu et presque pas de jaune.

Elle a une faible réaction acide.

Évaporée dans une capsule de platine, elle a laissé un résidu noir de 0°1520 par litre. Après destruction des matières carbonées par la calcination à l'air libre, le résidu a pesé 0°0238 ; il y a donc :

$$0,1520 - 0,0238 = 0^{\circ}1282$$

de matières organiques combustibles par litre d'eau. On remarquera que la faible proportion des matières minérales (0,0238 par litre) dénote une eau qui n'a guère circulé sur le sol : c'est en somme de l'eau pluviale filtrée lentement à travers une couche de tourbe.

À l'aide de cette eau de tourbière, j'ai déterminé l'influence des matières humiques sur la couleur de l'eau pure. A cet effet, j'ai préparé des mélanges de composition connue avec de l'eau distillée dans un appareil de platine, et je les ai examinés dans le tube de 5 mètres comparativement à de l'eau pure. Le titre des matières humiques exprime, d'après l'analyse précédente, le *poids total de matières combustibles* contenues dans un volume donné d'eau ; il n'a donc qu'une signification indicative. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Titre (en poids de matières humiques).	Couleur.
1 pour 500,000 d'eau	Jaune-brun.
1 — 1,000,000 —	Jaune.
1 — 10,000,000 —	Vert jaunâtre.
1 — 20,000,000 —	Vert.
1 — 30,000,000 —	Vert bleuâtre.
1 — 40,000,000 —	Bleu verdâtre.
1 — 50,000,000 —	Bleu.

Ce tableau démontre l'extrême pouvoir colorant des matières humiques. Elles exercent sur la couleur de l'eau une influence que l'on peut estimer au double de celle des composés ferriques, si l'on compare des *poids égaux* de matière. Devant ce résultat, on comprend aisément les difficultés que l'on a à surmonter pour préparer, dans un laboratoire, de l'eau véritablement *bleue*, c'est-à-dire *pure*, ne contenant même pas un cinquante-millionième de matières organiques.

La comparaison de ces résultats avec ce que nous donnent les eaux naturelles sera bien incomplète, car on ne possède pas encore de dosage des matières humiques. Bien plus, les *matières organiques* des eaux ont été le plus souvent évaluées par la *réduction du permanganate de potassium*. Cette méthode ne fournit que des données relatives, qui ne pourraient être utilisées que si l'eau de tourbière qui a servi ici avait été analysée de même par les mêmes opérateurs.

Force nous est donc de restreindre notre comparaison à l'eau de la Meuse, pour laquelle j'ai opéré un dosage des matières organiques par combustion, comme pour l'eau de tourbière.

Or, 1 litre d'eau de Meuse filtrée donne, en moyenne, 0^o112 de *matières combustibles*; donc 1 partie, en poids, de matières combustibles se trouve dans

$$\frac{1000}{0.112} = 8928,$$

c'est-à-dire dans 9000 parties d'eau.

La conclusion est évidente : si les matières combustibles de l'eau de la Meuse étaient des matières humiques, brunes, solubles, comme celles de l'eau de tourbière, le fleuve nous paraîtrait un fleuve d'encre; au moins cela ressort-il du tableau précédent.

En somme, les matières organiques des eaux ne peuvent pas plus être *simplement des matières humiques dissoutes* que les composés ferriques ne peuvent se trouver à l'état de dissolution physique. Leur proportion est plus de mille fois celle qui serait compatible avec la teinte de l'eau.

Nous allons voir, à présent, comment les choses s'arrangent quand on fait une reproduction plus complète d'une eau naturelle, c'est-à-dire quand on réunit le composé ferrique avec les matières humiques.

III: — DE L'ÉLIMINATION RÉCIPROQUE DES COMPOSÉS FERRIQUES
ET DES MATIÈRES HUMIQUES.

Ensuite des résultats précédents, on doit s'attendre à obtenir un liquide d'un brun très sombre en réunissant le composé ferrique et les matières humiques dans un même volume d'eau. L'expérience fait voir que l'effet est complètement opposé aux prévisions : loin d'obtenir un liquide plus sombre, on constate un éclaircissement de l'eau après un temps d'autant moins long que la matière se trouve sous l'action d'une lumière plus intense. Ce travail de clarification est donc dû à des influences physiques et chimiques. Pour démêler le phénomène, il est nécessaire de procéder par examens simples, successifs. Après avoir constaté, par des expériences préliminaires, le fait inattendu que je viens de rapporter, j'ai procédé à des observations plus précises, dont voici la relation.

A. — *Réaction de l'oxyde ferrique avec les matières humiques.*

Un litre d'eau de tourbière (voir la composition plus haut) a reçu 3 centimètres cubes d'une solution neutre de chlorure ferrique au titre de seize parties de sel sur cent parties d'eau. Cette proportion donne, en poids, environ trois fois autant d'oxyde ferrique que l'eau contenait de matières humiques.

La solution a été abandonnée au soleil. Après une heure et demie environ, la *coagulation* des matières humiques a été évidente. Des flocons noirs s'étaient formés et, après quatre heures, l'eau était clarifiée sur les trois quarts de sa hauteur, le dépôt descendant de plus en plus lentement à mesure de son rassemblement.

Le liquide clair ne renfermait presque plus de fer. Celui-ci ne se trouvait plus à l'état *ferrique*, mais à l'état *ferreux*, car une solution de ferricyanure, employée en quantité équivalente, marquait *en bleu* avec ce liquide, sous grande épaisseur (2 mètres), tandis qu'elle marquait *en brun* avec une solution de chlorure ferrique au même titre, mais n'ayant pas été au contact des matières humiques.

Je n'ai procédé qu'à un examen qualitatif du liquide, la proportion de composés ferreux et ferriques étant trop faible pour permettre d'arriver à un résultat quantitatif exact.

Il est donc prouvé que l'oxyde (ou l'hydrate) ferrique est réduit par les matières humiques et se combine en partie avec elles pour former un composé insoluble.

B. — *Influence de la proportion de composés ferriques.*

Pour vérifier si la *coagulation* des matières humiques est activée, par la présence d'une quantité plus grande de fer, j'ai ajouté à de l'eau de tourbière une proportion de solution de chlorure ferrique six et trente fois plus forte, que dans le cas précédent.

A ma grande surprise, je dois le dire, la coagulation a été *ralentie* et non activée. Ce n'est que le lendemain que l'eau chargée six fois autant que celle du paragraphe A accusait un développement de flocons; quant à l'eau chargée trente fois autant, elle est demeurée dans son premier état. Toutefois les solutions étaient passées à l'état *ferreux*; mais la plus chargée en fer était beaucoup moins réduite, toute proportion gardée.

Cette expérience prouve qu'un excès de composé ferrique nuit à la précipitation des matières humiques. Sans doute la solution de chlorure ferrique n'agit-elle que par la partie hydrolysée à l'état d'oxyde. Ce serait cet oxyde qui *oxyderait* la matière organique et qui se combinerait avec les substances humiques qui ont, comme on sait, une fonction acide faible. Les travaux de Antony et Giglio (*) ont établi que la décomposition du chlorure ferrique en hydrate colloïdal et en acide chlorhydrique est complète pour une dilution de 0.00085 %. On remarquera que cette dilution est précisément de l'ordre du titre en fer des eaux naturelles. Il résulte de là que la précipitation des *humates de fer*, c'est-à-dire la clarification de l'eau, marchera plus rapidement dans les eaux peu ferrugineuses, d'autant que ce sont aussi celles-là qui permettront à la lumière de les pénétrer le plus profondément.

Les eaux d'un fleuve à clarification lente se dépouilleront donc rapidement après qu'elles se seront jetées dans un lac ou dans une mer limpide. Ne serait-ce pas pour ce motif que les fleuves, même les plus chargés de composés colorés, n'altèrent pas l'eau de la mer bien loin de leur embouchure?

(*) *Chemiker Zeitung*, Repertorium, p. 325. 1895.

Sterry Hunt (*) a déjà fait observer que l'eau du Mississippi, qui tient 1 à 2 millièmes de substances en suspension, se clarifie en douze à dix-huit heures par sa dilution avec l'eau de mer. Hunt trouve là la raison du dépôt de limon à l'embouchure de ce fleuve dans le golfe du Mexique. Si, à la vérité, la précipitation peut être facilitée aussi par l'action des sels de la mer, on reconnaîtra, je pense, qu'elle n'est pas la conséquence exclusive du sel marin. Des recherches non encore terminées m'ont prouvé que le sel marin n'a pas toujours un rôle *accélérateur*, mais qu'il contrarie le dépôt de certaines matières, notamment de la *silice* et des *matières humiques*. Je reviendrai d'ailleurs sur ce point dans un article à venir.

C. — *Limite de l'action des composés ferriques.*

En vue de contrôler l'exactitude des conclusions précédentes, j'ai cherché si l'on peut constater une limite de concentration au-dessous de laquelle les composés ferriques cessent d'agir. A cet effet, au lieu d'opérer avec des solutions plus concentrées, j'ai diminué, au contraire, de plus en plus la proportion de fer. Pour abréger, je ne mentionnerai que le résultat final.

Si l'eau de tourbe renferme seulement un poids d'oxyde ferrique égal au dixième du poids des matières humiques, la précipitation est très lente et elle n'est que partielle : le liquide demeure trouble.

Ajoute-t-on alors un *second dixième* d'oxyde ferrique (sous forme de FeCl_3 dissous), la descente des matières humiques commence après quelques instants et le liquide devient limpide.

L'oxyde de fer peut donc précipiter un peu moins de dix fois son poids de matières humiques.

D. — *Les matières humiques précipitent totalement l'hydrate ferrique.*

Puisqu'il y a une limite à l'action des composés ferriques, il est naturel d'examiner ce qui se passera quand dans une eau les composés humiques l'emportent sur les ferriques, et réciproquement.

Pour rendre l'examen plus commode et plus sûr, j'ai concentré

(*) *Chem. News*, t. XXX, p. 97.

au bain-marie de l'eau de tourbe. A l'analyse, 100 centimètres cubes du liquide concentré ont donné 0^{gr} 150 de matières organiques.

Cela étant fait, j'ai ajouté à $\frac{1}{4}$ de litre d'eau de tourbe concentrée 5 centimètres cubes d'une solution de chlorure ferrique au titre de 1.6 %. Le liquide s'est rapidement clarifié. Le lendemain, le liquide limpide, mais encore trouble sous grande épaisseur, ne contenait plus une trace de fer décelable à l'aide de sulfure d'ammonium, même en observant à l'aide d'un tube de 2 mètres.

Une solution *témoin* de 5 centimètres cubes de chlorure ferrique, au même titre, dans de l'eau pure, a marqué d'une manière manifeste avec le sulfure d'ammonium.

Les matières humiques précipitent donc totalement les sels ferriques en solution étendue.

E. — *L'hydrate ferrique ne précipite pas totalement les matières humiques en l'absence de la lumière.*

Pour vérifier ce fait, réciproque du précédent, j'ai préparé un filtre d'hydrate ferrique pur, en étalant le précipité en couche de 5 centimètres de haut environ sur un filtre de papier soutenu, dans un cylindre de verre, par un disque de porcelaine perforé.

Le soir, en l'absence de lumière, j'ai filtré sur cet hydrate plus d'un litre d'eau de tourbe brune. Le filtrat était tout à fait décoloré et paraissait limpide sous faible épaisseur, mais, examiné dans le tube de 5 mètres, il n'était pas bleu, il était vert jaunâtre. La coloration pouvant être attribuée aussi bien à la présence d'hydrate ferrique entraîné qu'à celle de matières humiques non retenues par le filtre, j'ai évaporé le liquide à sec, au bain-marie, dans une capsule de platine. Le résidu a charbonné et brûlé presque sans résidu quand je l'ai calciné. Il contenait donc des matières humiques. Le faible résidu de la calcination contenait, de son côté, une minime trace d'oxyde de fer.

Par conséquent, en l'absence de la lumière, l'élimination des matières humiques n'est pas complète.

J'ai procédé ensuite à la filtration, dans les mêmes conditions, d'une nouvelle portion d'eau de tourbière. Cette fois, le filtrat a reçu quelques gouttes de chlorure ferrique et il a été exposé à la lumière pendant dix jours (du 3 au 13 septembre). Il a été traité alors, dans

la cucurbite de l'alambic en platine (*), par un peu d'ammoniaque pour précipiter l'hydrate ferrique en excès et il a été maintenu au bain-marie jusqu'au rassemblement complet de l'hydrate ferrique. Après décantation, l'eau a été chauffée une deuxième fois et abandonnée au repos pendant quelques jours pour m'assurer si tout l'hydrate ferrique était bien déposé. Examinée alors dans le tube de 5 mètres, elle était *vert bleuâtre*. Par évaporation à sec, j'ai encore constaté la présence d'un peu de matières organiques.

Si l'élimination des dernières traces de matières organiques n'a pas été absolue, il n'est pas moins vrai que l'exposition de l'eau à la lumière, en présence d'un composé ferrique, en a diminué la proportion au point de faire virer la couleur du *vert jaunâtre* au *vert bleuâtre*.

L'action de l'hydrate ferrique paraît donc s'exercer en deux phases : dans la première se produit la coagulation de la partie colloïdale, gélantineuse, des matières humiques ; l'intervention de la lumière n'est pas indispensable alors ; dans la seconde, au contraire, les matières humiques restantes sont oxydées sous l'influence de la lumière et, perdant probablement de leur hydrogène, elles s'acheminent vers les substances noires, insolubles, que l'on rencontre si souvent dans la nature, notamment dans les combustibles minéraux.

F. — *L'oxyde ferrique agit parce qu'il oxyde.*

Dans le paragraphe A, j'ai montré qu'un composé ferrique est réduit à l'état ferreux par les matières humiques, avec la plus grande facilité, sous l'action de la lumière. Les matières humiques s'oxydent donc nécessairement, mais il ne résulte pas encore de là que cette oxydation soit, comme je l'ai dit, cause de leur insolubilisation, celle-ci pouvant être attribuée plutôt à la formation des humates ferriques ou ferreux. Pour vérifier le fait, j'ai soumis l'eau de tourbe à l'oxydation en l'absence d'une base capable de former un humate.

A cet effet, j'ai additionné de l'eau de tourbe de quelques centimètres cubes d'une solution de peroxyde d'hydrogène *distillée*, au

(*) Si l'on opère dans un vase en verre, l'eau se charge de silice empruntée au verre, à la faveur de l'ammoniaque, et ne redévient jamais limpide.

titre de 10 % environ, et je l'ai exposée à la lumière en plaçant, comme témoin, un même volume d'eau de tourbe additionnée d'eau pure.

La clarification de la portion chargée de peroxyde d'hydrogène ne s'est pas fait attendre. Le lendemain déjà, le liquide était presque limpide. Après dix jours, il l'était devenu tout à fait. Sa couleur (sur 2 mètres) était cependant vert jaunâtre. Alors il a reçu encore quelques centimètres cubes de H_2O_2 et, après dix jours, l'eau était redevenue presque bleue.

Cette expérience démontre bien, je crois, l'effet de l'oxygène et de la lumière sur les eaux naturelles. Si l'oxydation des matières humiques se faisait exclusivement à l'aide de l'eau oxygénée, elle serait bien lente, car les pluies n'apportent avec elles que des traces de ce composé. Mais le grand véhicule de l'oxygène, ce sont les composés ferriques, parce que, s'ils sont réduits par les matières organiques, ils retrouvent dans l'air et dans l'eau elle-même de l'oxygène dissous, avec lequel ils repassent à leur première formation pour recommencer un nouveau cycle d'opérations.

G. — *L'élimination des matières humiques se fait aussi, mais moins complètement, sous l'action d'oxydes autres que l'oxyde ferrique.*

Il importait de s'assurer si, dans le phénomène de la formation des humates insolubles, l'oxyde ferrique a une action *spécifique*, ou s'il peut être remplacé par d'autres bases.

J'ai examiné à ce point de vue l'*alumine*, qui accompagne presque toujours l'oxyde ferrique dans la nature, puis la *chaux*, la *baryte* et l'*hydrate de cuivre*.

L'*alumine* employée à dose équivalente à l'oxyde ferrique coagule les matières humiques, *mais moins vite et jamais totalement*, sans doute parce que cette base ne peut servir de véhicule à l'oxygène.

La *chaux* et la *baryte* agissent aussi, mais avec des intensités différentes. L'eau de tourbe chargée de baryte jusqu'à réaction alcaline naissante était clarifiée le lendemain, tandis que l'essai à la chaux ne l'était pas encore.

L'*hydrate de cuivre* produit un effet comparable à celui de l'*alumine*.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les expériences précédentes montrent que si les eaux de la nature renfermaient leurs matières organiques à l'état de *substances humiques dissoutes* et leur fer à l'état de *composés ferriques*, elles seraient toutes d'un brun plus ou moins foncé et sans transparence. Dans ces conditions, nous n'eussions jamais connu le bleu de la Méditerranée ni l'azur de l'Océan.

Mais, sitôt au contact, les matières humiques et les composés ferriques commencent un travail d'élimination. Avec l'aide de la lumière solaire, les matières organiques réduisent partiellement les composés ferriques et les convertissent en dérivés ferreux verts, mais dont le pouvoir colorant est sans importance comparé à celui des composés ferriques. Sous l'action de l'oxygène qu'elles ont absorbé, les matières humiques ont acquis, sans doute, un caractère acide plus marqué : elles forment alors plus facilement des sels avec les bases à leur portée (oxydes de fer, d'alumine, etc.) et se déposent lentement, grâce à l'insolubilité de ces sels. Les composés ferreux demeurés en solution s'oxydent ensuite au contact de l'oxygène de l'air ou de l'oxygène dissous dans l'eau ; ils repassent donc à l'état *ferrique* et sont de nouveau en activité vis-à-vis des matières organiques non encore précipitées.

En un mot, les composés ferriques fonctionnent dans les eaux de la nature d'une manière analogue à l'hémoglobine dans le sang des animaux. Celle-ci est regardée comme le véhicule de l'oxygène ; elle s'en approvisionne dans les poumons et le transporte dans l'organisme. Les matières organiques des eaux sont donc plongées dans un milieu qui les brûle, comme le corps des animaux est irrigué par un liquide oxydant.

De ce jeu des composés ferriques et des matières organiques, sous l'influence de la lumière, il résulte un état d'équilibre apparent entre l'oxygène de l'air et les composés ferreux.

Si l'intensité de la lumière devient plus forte, la proportion de l'état ferrique diminuera, puisque l'activité de l'oxydation des matières organiques sera plus grande ; l'eau, plus appauvrie alors en composés jaunes ou bruns, devra prendre des tons bleus de plus en plus prononcés. Si, au contraire, l'intensité de la lumière faiblit, le

travail d'élimination se ralentira et, l'arrivée des matières ne diminuant pas pour ce motif, l'eau devra prendre des tons de plus en plus verts et même jaunes.

On s'explique donc aisément pourquoi les eaux les plus ensoleillées sont aussi généralement les plus bleues.

Si la proportion de fer est très faible relativement à celle des matières humiques, il est évident que celles-ci seront éliminées avec une lenteur qui peut devenir extrême; elles communiqueront alors leur teinte brune, noire même, au milieu dans lequel elles se trouvent. Les eaux noires des régions équatoriales de l'Amérique du Sud contiennent, d'après A. Muntz et V. Marcano (*), 0^o028 d'*acides humiques libres* par litre, c'est-à-dire seulement quatre, cinq fois moins que l'eau de tourbière *noire* que j'ai puisée sur le plateau de la Baraque Michel, en Belgique. Wittstein fait déjà remarquer dans son travail sur la couleur de l'eau (**) que les eaux brunes de la Bavière sont remarquables par leur *douceur*: elles ne renferment presque pas de matières minérales.

Mais si la proportion de fer est relativement notable, le contraire se produira, c'est à-dire l'élimination totale, ou peu s'en faut, des matières organiques. A. Almen (***) appelle, à cet égard, l'attention sur la pureté de l'eau des grands lacs de la Suède : le Wettern See serait même presque exempt de matières organiques.

En dehors de ces cas extrêmes, on a le plus généralement celui où les eaux qui ont passé sur le sol renferment le fer et les matières organiques en proportion qu'on peut qualifier d'*ordinaire*. Alors, si l'on met hors de cause le cas où elles seraient manifestement troubles, ces eaux représentent un milieu *vert sombre*, comme celui de nos fleuves en général, la Meuse par exemple, milieu caractérisé par l'absence de *profondeur* de la coloration, l'eau elle-même manquant de cette transparence que l'on constate dans les lacs ou dans l'océan. Tel serait donc l'effet produit par la présence simultanée du fer et des matières organiques.

Mais à mesure que le fleuve déroule ses eaux au soleil, le travail

(*) *Comptes rendus*, t. CVII, p. 231.

(**) *Vierteljahrsschrift für prakt. Pharm.*, t. X, p. 346.

(***) *Berichte der d. chem. Gesellsch.*, t. IV, p. 750, 1871.

d'épuration s'achève. Si le cours est assez long, il pourra être même terminé avant le retour des eaux à la mer. C'est ce qui arrive pour le Nil; ses eaux sont vertes vers les régions supérieures, à l'époque des basses eaux bien entendu, tandis qu'elles deviennent de plus en plus bleues à mesure qu'elles s'approchent de l'embouchure. On remarquera que dans le cas de ce fleuve il faut exclure la supposition d'un afflux d'eaux étrangères pour expliquer le changement de coloration. C'est l'eau du Nil elle-même qui change de composition à mesure qu'elle s'écoule.

Ainsi s'expliquent les tons bleus plus foncés de la haute mer et, en général, des grandes masses d'eau, alors que la composition élémentaire de ces eaux ne permet de saisir aucune différence notable.

La facilité de la combinaison des matières humiques avec l'oxyde de fer nous fait comprendre aussi pourquoi les dépôts ferrugineux minéraux sont toujours chargés de matières organiques. Les *limonites des prairies* et les *ocres* ont même été recommandés pour la préparation des composés humiques.

Sur la cause de l'absence de coloration de certaines eaux limpides naturelles.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XXXVI, n° 9-10, pp. 266-276, 1898.)

Il est aujourd'hui reconnu, à suffisance de preuve, que l'eau pure n'est pas incolore mais bleue. Cela étant, la couleur d'azur de l'Océan et de certains lacs n'a plus rien que de très naturel, alors même que le mécanisme de la réflexion de la lumière du jour, au sein des eaux, n'est pas encore connu d'une manière satisfaisante.

L'apparition de la *couleur verte* dans d'autres eaux limpides trouve, à son tour, une explication simple, ainsi que je l'ai fait voir à la suite de nombreuses recherches (*), dans la présence d'un *trouble* dans l'eau, trouble doué de la propriété de laisser passer plus facilement les rayons jaunâtres. Si ce trouble était suspendu dans un liquide absolument incolore, le milieu nous paraîtrait jaunâtre ou brun jaunâtre, selon l'épaisseur du trouble; mais l'eau étant bleue et non incolore, la couleur du trouble se composera, pour notre œil, avec la couleur fondamentale de l'eau et nous percevrons la *sensation du vert*; la nuance en sera plus ou moins pure, selon les cas. La matière constituant le trouble pourra être incolore par elle-même, mais le plus souvent elle sera colorée, ainsi que je l'ai dit dans un article récent (**) sur le rôle des composés ferriques et des matières humiques dans le phénomène de la coloration des eaux.

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. V, p. 55, 1883 ; t. XII, p. 814, 1886; t. XXIV, p. 578, 1897.

(**) *Loc. cit.*, 1897.

Si l'on s'en tenait aux faits qui viennent d'être rappelés, il faudrait nécessairement que toute eau naturelle, *limpide*, fût ou bleue, ou verte, dès qu'elle se présenterait en masse suffisante, c'est-à-dire en couche d'environ un mètre d'étendue, et cela sans que la profondeur doive être notable; on le voit bien dans nombre de rivières et même de ruisseaux.

L'observation nous apprend cependant que cette conclusion est très souvent en défaut : il y a des eaux limpides qui sont absolument incolores. Je citerai surtout l'eau de l'Amblève, de l'Ourthe, dans les parties de leurs cours où ces rivières ne sont pas souillées par l'industrie. Probablement en serait-il de même de l'eau de toutes nos rivières et de nos ruisseaux belges, si elle n'était pas contrainte d'aider les industriels dans leur travail.

Plus généralement, on peut dire que les cours d'eau dont l'origine n'est pas dans la région des neiges perpétuelles et des glaciers n'ont qu'exceptionnellement une couleur bleue; souvent ils ont une teinte verte, mais plus souvent encore ils sont incolores ou d'un aspect plus ou moins sombre dans leurs parties profondes. C'est cette absence de couleur ou, si l'on préfère, la discontinuité du phénomène de coloration qui fait la grande difficulté du problème qui nous occupe. Berzelius a déjà appelé l'attention sur ce point lorsqu'il a rendu compte, en 1828 (*), d'un travail que H. Davy avait fait sur la question de la couleur de l'eau, travail dans lequel le célèbre chimiste anglais démontrait, pour la première fois, que l'eau pure est bleue. Les remarques de Berzelius sont si frappantes qu'il y a tout lieu de les reproduire *in extenso*.

Je traduis textuellement :

« Sans vouloir contester la justesse de cette explication (celle de Davy), je ne puis me déclarer convaincu de son exactitude, car s'il en était ainsi (si l'eau était bleue), il devrait y avoir quelque chose en état de lui enlever sa couleur. On sait que le lac de Wettern, en Suède, a une couleur plus claire que celle que l'on observe d'ordinaire dans d'autres lacs. Sur les rives très escarpées, au pied de l'Omberg, le fond du lac est formé de bandes de roches calcaires dénudées. Quand l'eau est calme et que le soleil donne, on peut

*) *Jahresbericht fur Chemie*, etc., t. IX, p. 207 (édité en 1830).

encore distinguer des objets, sur le fond, à 32 pieds de profondeur, sans que l'œil ne découvre le moindre vestige de bleu : tout est clair et incolore, comme si on regardait à travers un verre de cristal. A cette profondeur, la couleur bleue du lac de Genève aurait absorbé toute la lumière, et combien l'eau de la Motala ne diffère-t-elle pas, à sa sortie du lac de Wettern, de l'eau du Rhône à l'endroit où celui-ci s'échappe du lac de Genève ! Les petits lacs de Dalarna, que traverse la rivière Fahlu, se distinguent par la pureté de leurs eaux qui ne sont troublées par aucun réactif, et cependant ces eaux ne montrent pas non plus, quand on les regarde en masse, la moindre pointe de bleu ou de vert. Il reste donc toujours à répondre à la question de savoir pourquoi l'eau pure des glaciers est si fortement bleue déjà à 2 pieds de profondeur, tandis qu'il existe d'autres eaux pures n'ayant aucune couleur, même en masse profonde. »

J'ai tenu à m'assurer si l'aspect du lac de Wettern répond encore aujourd'hui aux observations de Berzelius. Je dois à l'obligeance de M. le professeur O. Pettersson, de Stockholm, les renseignements suivants, qui émanent de personnes connaissant bien ce lac : « D'après M. L. Olin, avocat, qui est originaire d'une des îles du lac, l'eau est claire comme du cristal, « *krystalleclar* », au point qu'il n'est pas possible de définir sa couleur. Ce jugement se base sur le fait que par un temps calme on distingue nettement de petits objets à de grandes profondeurs. M. Olin a plongé souvent, aussi profondément que possible, et il a vu chaque fois les objets placés au-dessus de la surface de l'eau, avec leur couleur naturelle. Quand le ciel est nuageux, la surface de l'eau est grise ; au soleil, elle est bleue ou verte. » D'autre part, M. Lindberg, qui a navigué sur le lac pendant de nombreuses années en sa qualité de capitaine d'un bateau à vapeur, a fourni les mêmes renseignements sur la clarté de l'eau, surtout pour la partie *nord* du lac, près de sa décharge dans la Motala. Mais l'eau n'est claire et transparente que là où le fond est de sable ou de pierre. Il dit que l'on peut compter alors les cailloux à une profondeur de 12 à 14 pieds, et il ajoute qu'il est parfois impossible de voir à travers l'eau du lac, même quand le soleil donne, et cela aux places où l'eau est, à d'autres moments, complètement transparente. M. Lindberg attribue la cause de ce phénomène aux courants qui se produisent quelquefois dans les couches profondes.

Enfin, M. Witt, assistant de M. O. Pettersson, a constaté, à l'occasion de sondages entrepris dans le lac de Wettern, que la transparence n'est pas toujours la même et que la couleur change par places, surtout avec l'intensité de l'éclairage.

En résumé, si l'observation de Berzelius n'est pas contournée, il n'en est pas moins vrai que l'absence de coloration du lac n'est pas constante. On doit donc en chercher la cause dans l'action variable d'un facteur étranger à l'eau.

L'objet de la présente note est de répondre à la question de Berzelius, tout en tenant compte des variations d'aspect que les eaux peuvent présenter.

On le verra, la solution du problème est d'une simplicité étonnante; elle s'adapte entièrement à l'explication que j'ai donnée de l'apparition de la *couleur verte* dans certaines eaux, car elle n'est qu'une conséquence nécessaire de la présence d'un trouble réel d'espèce déterminée. Elle peut donc être regardée comme la confirmation des considérations que j'ai fait valoir sur le problème de la couleur des eaux.

Voici le fait nouveau et ses relations avec les observations antérieures.

J'ai montré, il y a un an (*), l'influence de l'*hydrate ferrique colloïdal* sur la couleur de l'eau; il suffit que celle-ci en renferme moins d'un dix-millionième de son poids pour paraître *verte*; une proportion plus forte de composé ferrique la rend de plus en plus jaune. Si les eaux de la nature, qui renferment cependant une plus grande quantité de fer, ne sont pas toutes *jaunes* ou *brunes*, c'est que les composés ne sont pas à l'*état ferrique*: ils sont continuellement ramenés à l'*état ferreux*, dont le pouvoir colorant est négligeable relativement à celui des composés ferriques, par l'action combinée des matières humiques et de la lumière solaire.

Plus récemment (**), j'ai fait voir, à l'occasion de recherches sur les matières colorantes des terrains de sédiment et sur l'origine probable des roches rouges, que l'*hydrate ferrique* qui a échappé à l'action réductrice des matières humiques perdait lentement son eau d'*hydra-*

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXIV, p. 578, 1897.

(**) *Loc. cit.*, 3^e série, t. XXXV, p. 521, 1898.

tation au sein des sédiments et, passant alors de la couleur jaune d'ocre au rouge vineux, il colorait les roches et les terrains en rouge, comme si ceux-ci avaient été saupoudrés de matière colorante.

Or, si l'on fait macérer, à chaud, une roche rouge (du schiste dévonien, par exemple) dans une solution concentrée de potasse caustique que l'on renouvelle de temps en temps, on arrive, au bout de quelques semaines, à enlever l'acide silicique de la roche et à ne plus avoir qu'une boue formée de sable plus ou moins fin, auquel se trouvent mêlées des particules d'oxyde ferrique (hématite) rouge orangé, d'une ténuité extrême.

En lavant la masse à l'eau pure, par décantations répétées, il arrive un moment où la matière colorante rouge ne se dépose plus, même après un repos durant plusieurs mois. On a alors, à l'état concentré, un milieu trouble formé de particules solides d'un rouge orangé et de dimensions si petites qu'il est difficile de les distinguer à l'aide d'un microscope grossissant cent cinquante fois.

Ces particules si ténues ne sont sans doute autre chose que les poussières de l'époque dévonienne rendues à l'indépendance. En évaporant 10 centimètres cubes de ce liquide trouble dans une capsule en platine, j'ai obtenu un résidu pesant 0⁰125; chaque goutte contient donc approximativement six centièmes de milligramme d'oxyde ferrique, en comptant vingt gouttes par centimètre cube.

Eh bien, si l'on mèle à de l'eau pure, bleue, quelques gouttes seulement de ce liquide trouble, la clarté de l'eau n'en paraît pas atteinte; mais si l'on examine ensuite le liquide sous grande épaisseur (dans un tube de 6 mètres), on constate, dans le cas où la proportion du trouble est convenable, *la disparition complète de toute couleur bleue*; le liquide, toujours d'apparence limpide, se montre tout au plus, sous cette épaisseur, un peu assombri.

Au lieu de ce trouble ainsi préparé, on peut se servir aussi de celui qui se forme lorsque l'on traite la *carnallite* par l'eau et que l'on élimine le sel dissous à la suite d'un lavage par décantations successives.

La préparation est plus commode, mais le trouble est ici moins persistant, parce que l'oxyde ferrique se prend aisément en *flocons* et qu'il est bien moins tenu que celui des roches dévonienennes.

Si la proportion du trouble d'oxyde ferrique est trop faible, l'eau

conserve une teinte d'un vert jaunâtre, rappelant tout à fait certaines eaux naturelles, par exemple celles de la Meuse en amont de la région industrielle du pays. Il suffit toutefois de quantités extraordinairement faibles d'hématite pour supprimer le *b'eu* de l'eau.

Si la proportion de est au contraire trop forte, l'eau se montre de plus en plus sombre, jusqu'à devenir opaque (dans le tube de 6 mètres), mais elle ne devient pas rouge par transparence; le rouge n'apparaît que par la réflexion de la lumière, c'est-à-dire lorsque l'on regarde un tube débarrassé de sa gaine opaque, en placent l'œil de manière que le rayon visuel *rase* la surface du tube.

Enfin, voici une observation qui est peut-être de nature à fournir quelques renseignements sur la manière optique d'agir des troubles en général.

Pour supprimer la couleur bleue de l'eau, il n'est naturellement pas nécessaire de mêler la matière troublante au liquide : il suffit que la lumière passant par l'axe du tube de 6 mètres soit réfléchie sur un plan enduit de poudre fine d'hématite. Le fait paraît clair ; néanmoins, il faut prendre une précaution spéciale, qui renferme précisément le point que je désire mettre en évidence.

Si l'on dépose sur un plan de porcelaine blanche le liquide trouble rouge en quantité telle que la partie de la surface utilisée pour la réflexion de la lumière ne renferme pas plus d'hématite que l'eau pure n'en doit recevoir pour éteindre le bleu, et qu'on laisse sécher, on obtient une surface rosée, qui ne renvoie cependant pas assez de lumière rouge pour supprimer la couleur bleue de l'eau. Ce résultat incomplet démontre donc qu'une réflexion unique à la surface du trouble ne suffit pas pour éteindre le bleu, alors que l'effet est cependant complet quand les grains du trouble sont en suspension dans l'eau.

Pour réussir, il faut, de toute nécessité, déposer sur le plan de porcelaine une couche beaucoup plus épaisse d'hématite broyée.

On doit conclure de là que si, dans la nature, la lumière du jour se réfléchissait seulement une fois sur la surface des grains du trouble, l'extinction de la couleur bleue nécessiterait un trouble intense au point d'altérer, d'une manière très visible, la transparence de l'eau. Au contraire, si la lumière traverse le trouble à la suite d'un grand nombre de réflexions sur les grains d'hématite, l'extinction du bleu pourra être complète alors que l'eau ne renfermerait que de rares particules rouges.

Cette remarque répond à une objection que M. R. Abegg a faite à ma manière de voir sur le rôle des *troubles* dans le phénomène de la génération de la *couleur verte* dans les eaux des lacs et des mers (*), quand il dit que la lumière perçue par l'observateur ne traverse pas le trouble, mais qu'au contraire elle est réfléchie par celui-ci, et qu'on doit regarder tout le chemin parcouru par un rayon lumineux dans l'eau comme tracé dans un milieu exempt de particules réfléchissantes.

Conclusions.

Il résulte des faits précédents que la couleur bleue de l'eau trouve son *complément* dans la couleur de l'hématite.

Une eau tenant en suspension des particules, même invisibles, de cette substance, ne peut donc plus nous donner la sensation du bleu sitôt que la proportion des particules d'hématite est en rapport avec l'intensité du bleu.

Les grains microscopiques d'hématite se trouvant répandus dans presque tous les sols, les eaux *terrestres* ne pourront que rarement être des eaux bleues, quel que soit d'ailleurs leur degré de pureté ou de limpidité apparente. Au contraire, les neiges des hautes cimes et les glaciers ne renferment pas d'hématite. Les poussières cosmiques dont on a signalé parfois la présence dans les champs de neiges perpétuelles, sont pour la plupart des grains de *fer météorique* doués d'autres propriétés optiques que l'hématite et ne pouvant entrer en ligne de compte ici. Les eaux descendant des glaciers et des neiges des cimes élevées sont donc dans les meilleures conditions pour étaler leur couleur avec le moins d'altération.

Le rôle des composés ferriques dans le phénomène de la coloration des eaux est tout différent selon que ces composés sont à l'état d'*hydrate* ou à l'état d'*oxyde anhydre*. A l'état d'*hydrate*, ils sont jaunes, comme toutes les combinaisons de Fe_2O_5 , avec une proportion suffisante d'une combinaison oxygénée non chromogène (**).

(*) *Naturwissenschaftliche Rundschau*, t. XIII, n° 14, p. 169, 1898.

(**) Voir mon travail sur les matières colorantes des terrains de sédiment, *loc. cit.*

Répandus en *minime* proportion dans l'eau, ils ont à lutter avec les *matières humiques*, ou, plus généralement, avec les *matières organiques* de l'eau, mais aussi longtemps qu'ils n'ont pas succombé dans la lutte, ils font virer la couleur bleue de l'eau au vert, au moins pour notre œil. Quand, au contraire, les composés ferriques sont à l'état anhydre, ils ont une nuance rouge-orange qui compense exactement le bleu de l'eau et ils ne sont plus soumis au travail réducteur des matières organiques. Leur présence se trahit par la suppression de la couleur bleue de l'eau.

Un mot encore.

Si les observations que je viens de faire, connaître ne prouvent pas *directement* la présence de particules d'hématite dans les eaux incolores de la nature, elles établissent néanmoins un parallélisme si étroit entre les expériences du laboratoire et les faits de la nature, que je ne puis me défendre de regarder comme fondée la réponse qu'elles apportent à la question déjà posée par Berzelius au sujet des eaux incolores de la Suède.

Sur l'origine de la couleur bleue du ciel.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XXXVI, n° 12, pp. 504-518, 1898.)

Etat de la question.

La cause de la coloration du ciel a, depuis longtemps déjà, préoccupé les physiciens, sans que cependant le problème se trouve résolu, aujourd'hui, de manière à satisfaire tous les esprits.

Il n'entre pas dans le cadre de cette note de retracer tous les travaux exécutés sur ce sujet depuis l'époque où Newton fit voir, le premier, que des corps peuvent paraître colorés dans certaines conditions, sans toutefois posséder une couleur qui leur soit propre. Une histoire suffisamment développée de la question a été faite par J.-M. Pernter, il y a quelques années (*). Je puis me borner à mentionner seulement les recherches principales, indispensables pour comprendre l'observation nouvelle que je désire faire connaître par ces lignes et la valeur qu'elle peut avoir pour la solution du problème.

On a attribué, depuis longtemps, la lumière de l'atmosphère à une *réflexion* ou à une *diffusion* des rayons du soleil dans l'air. En effet, si l'atmosphère était absolument transparente, elle serait obscure; le disque lumineux du soleil nous apparaîtrait sur le fond noir des espaces stellaires et les phénomènes de l'aurore et du crépuscule ne

(*) *Schriften des Vereins zur Verbreitung naturw. Kenntnisse*, Wien, t. XXX, pp. 197-219, 1890. A paru, en résumé, dans les *Fortschritte der Physik*, t. XLVI (3), p. 441, 1896.

se produiraient pas. La preuve physique directe de la réflexion atmosphérique a été fournie par Brewster. Ce physicien constata que la lumière du firmament n'est pas de la lumière ordinaire, mais bien de la lumière partiellement polarisée. Le maximum de la polarisation a lieu quand, tournant le dos au soleil, on regarde le ciel dans une direction *perpendiculaire* aux rayons qui nous atteignent. Il résulte immédiatement de là que l'angle de polarisation atmosphérique est de 45 degrés, car l'angle de 90 degrés correspondant au maximum de polarisation, comprend l'angle d'incidence des rayons directs et l'angle des rayons réfléchis, qui sont nécessairement égaux. L'observation de Brewster a été confirmée par Arago, Babinet, Herschel et par d'autres savants; on peut donc regarder comme certain que le ciel nous envoie de la lumière *réfléchie*.

Ce point étant acquis, Clausius s'est posé la question de savoir *sur quoi* la lumière du soleil se réfléchit. Comme il était difficile d'admettre une réflexion de la lumière dans l'air sur l'air, il a cherché, par l'analyse mathématique des phénomènes de réflexion, les conditions physiques que devaient remplir les particules servant de *miroirs* pour que les propriétés optiques de notre atmosphère fussent satisfaites. Son travail, qui a paru en 1849 (*), conduit, en résumé, aux résultats que voici. La réflexion ne peut avoir lieu sur des particules qui seraient répandues dans l'air comme une fine poussière (**), sinon la transparence de l'air se trouverait diminuée plus fortement que nous ne le constatons; elle ne peut pas non plus se faire sur des couches d'air de densités différentes, enveloppant concentriquement la terre, car la lumière du soleil, loin d'atteindre notre œil, serait renvoyée vers les espaces planétaires. Si l'on admet plutôt la présence, dans l'air, de *particules d'eau*, on rencontre une difficulté. Un milieu constitué de cette façon ne transmettrait pas la lumière *en ligne droite*. Les réfractions subies par un rayon passant successivement par des gouttelettes frappées, en général, sous un angle quelconque, aurait pour effet une *diffusion* qui nous effacerait le contour du disque solaire, comme si nous le regardions au travers

(*) *Annales de Poggendorff*, t. LXXVI, pp. 461-488.

(**) Cette explication a reparu néanmoins en 1872; voir l'article de COLLAS Sur la cause de la couleur bleue du ciel, dans *Les Mondes* (2), t. XXIX, p. 647; il y est dit que l'air renfermerait des poussières de silice (!).

d'un verre dépoli. Il ne reste donc qu'une hypothèse, celle de corps transparents creux, ou de vésicules d'eau. Si on l'accepte, on s'assure facilement que non seulement la réflexion de la lumière s'explique, mais encore que la lumière réfractée, c'est-à-dire celle qui passe par la vésicule transparente, doit continuer son chemin dans une direction sensiblement la même. En effet, la lamelle sphérique d'eau qui constitue la vésicule peut être assimilée, aux deux points où elle est percée par le rayon lumineux, à deux lamelles *planes parallèles*, extrêmement petites, et l'on sait que la réfraction à la sortie d'un milieu compris entre des plans parallèles compense la réfraction à l'entrée. De cette façon, la direction de la lumière qui traverse une vésicule sera conservée dans son ensemble. Cette hypothèse est, en outre, avantageuse à la réflexion, car elle met sur le chemin du rayon lumineux quatre changements de milieu par vésicule, le rayon incident se réfléchissant sur la surface externe et sur la surface interne de la vésicule à l'entrée et à la sortie. L'intensité de la partie réfléchie de la lumière devra donc l'emporter de beaucoup sur celle de la partie réfractée.

Clausius regarde donc comme très probable, sinon comme démontré, que la vapeur d'eau passe, dans l'air, par la forme vésiculaire avant de se condenser en gouttes proprement dites. La cause de l'illumination du firmament serait dans la forme de ce premier degré de la condensation.

Passant ensuite à la question de l'origine du bleu du ciel ainsi qu'aux phénomènes de coloration de l'aurore et du crépuscule, Clausius admet, dans un autre mémoire (*), que le bleu n'est pas propre à l'atmosphère, mais qu'il apparaît, dans les vésicules d'eau, à la suite de l'interférence des rayons de grande longueur d'ondes. Le firmament ne serait pas bleu par suite de l'*absorption* des rayons complémentaires, comme l'est une fleur bleue, par exemple, mais sa coloration aurait la même cause que l'*irisation* des bulles de savon dont les parois sont devenues suffisamment minces. Toutefois, il y aurait à noter que le bleu du ciel serait exclusivement de *premier ordre*, c'est-à-dire de même origine que celui qui, dans l'expérience bien connue des *anneaux de Newton*, entoure la *tache centrale obscure*.

(*) *Annales de Poggendorff*, t. LXXVI, pp. 188-193.

Les tons rouge orangé de l'aurore ou du crépuscule, d'autre part, sont aussi expliqués bien simplement. En effet, la lumière traversant les vésicules doit être nécessairement complémentaire du bleu ; mais nous ne pourrons la percevoir que si les rayons du soleil ont passé par un nombre considérable de vésicules, car, d'après ce qui a été rappelé plus haut, la partie de la lumière réfractée est bien plus faible que la partie réfléchie (*). Cette condition se trouve réalisée lorsque le soleil est à l'horizon ; alors le nombre de vésicules traversées est bien plus grand.

La théorie de Clausius paraît bien expliquer les faits observés. Elle a trouvé, en outre, un appui dans les expériences de G. Govi sur la *polarisation de la lumière par diffusion* (**), ainsi que dans celles de Tyndall sur l'*illumination des nuages naissants* (***) . Le célèbre physicien anglais a notamment fait voir que si l'on éclaire fortement un mélange d'air, de vapeur de nitrite de butyle ou d'amyle et d'acide chlorhydrique, sous une pression très réduite, il se produit « un azur splendide qui devient d'abord de plus en plus prononcé, arrive à son maximum de pureté et d'intensité, et passe ensuite, les particules devenant plus grosses, au bleu blanchâtre ». Cette lumière bleue ayant été reconnue *polarisée*, Tyndall a regardé son expérience comme reproduisant, au moyen de substances spéciales, le phénomène de la coloration bleue du ciel ; il résultait de là que ce bleu serait engendré par la réflexion et non par une absorption propre à l'atmosphère.

Quoi qu'il en soit, l'explication proposée par Clausius a soulevé des objections de la part de J. W. Strutt (iv), au moins en ce qui concerne l'existence réelle de *vésicules* de vapeur dans l'air. Le savant anglais a établi, de son côté, par l'analyse mathématique, que des gouttelettes *pleines* pouvaient aussi réfléchir beaucoup mieux les rayons bleus. Il suffit pour cela que leur diamètre soit extrêmement

(*) Si l'on prend pour *unité* la lumière totale, la partie réfléchie serait 0.922 et la partie réfractée 0.078, dans les limites extrêmes, d'après les calculs de Clausius (*loc. cit.*, p. 194).

(**) *Comptes rendus*, t. LI, p. 360, 1860.

(***) *La chaleur mode de mouvement* (traduction de l'abbé Moigno). Paris, 1874, pp. 517 et suivantes.

(iv) *Phil. Mag.* (4), t. XLI, p. 274, 1874.

petit et de l'ordre de grandeur des longueurs d'ondes. Ce désaccord entre Clausius et Strutt n'a cependant pas d'importance pour le sujet qui nous occupe.

Ce résumé de la théorie de l'illumination du firmament porte à croire, malgré tout ce qu'il a forcément d'incomplet, que la « grande énigme » du bleu du ciel, comme l'appelait Herschel, a trouvé son explication. Néanmoins, la solution proposée laisse encore place au doute.

Il résulte des expériences mêmes de Tyndall que la lumière réfléchie par un *nuage naissant* n'est blanche que *pendant peu d'instants*; elle passe bientôt au bleu pâle, puis au blanc. Cette *fugacité* contraste avec la *fixité* et avec l'uniformité du bleu d'un ciel serein. Si l'on admet même, avec Clausius (*), qu'il se forme continuellement de nouvelles vapeurs, on ne comprend pas sans autre explication pourquoi les vésicules devenues trop épaisses pour former du bleu de premier ordre s'évaporeraient à nouveau pour en reproduire de plus fines, avec une régularité et une précision telles que l'œil ne peut saisir aucune variation dans la nuance du ciel.

D'autre part, la théorie de Clausius veut que le bleu du ciel soit un *bleu de premier ordre*; or celui-ci est *plus gris* que celui du ciel : on s'en assure facilement par l'examen des anneaux de Newton. Cette théorie postule encore que la couleur des rayons de l'aurore et du crépuscule soit exactement complémentaire du bleu du ciel; or, d'après E. Brücke (**), il n'en serait pas ainsi. Ce physicien émet donc explicitement un doute sur l'origine du bleu du ciel et il regarde les couleurs crépusculaires comme indépendantes, au point de vue de leur production, du bleu du firmament.

Enfin, je rappellerai un fait bien connu de toutes les personnes qui ont fait de grandes ascensions. À mesure que l'on s'élève, le bleu du ciel perd de plus en plus son ton *blanchâtre*; au-dessus de 4,000 mètres environ, le firmament paraît *bleu sombre*. En même temps, le *degré de polarisation* de la lumière va diminuant (Tyndall). Il me paraît que la vraie conclusion à tirer du parallélisme de ces deux phénomènes, c'est que la cause de la polarisation réside dans

(*) *Loc. cit.*, p. 492.

(**) *Poggendorff Annalen*, t. LXXXVIII, p. 363.

ce qui *blanchit* le ciel et non dans ce qui le *bleuit*. Ce qui empêche de se prononcer catégoriquement, c'est l'indétermination du problème : dans la vallée, on observe un bleu moins sombre, mais on a devant soi une épaisseur d'air plus grande et l'on pourrait, avec Tyndall, attribuer la plus forte polarisation à une réflexion plus multipliée des rayons lumineux.

Quoi qu'il en soit de la valeur de ces doutes, il ne sera pas sans utilité de mentionner une observation que je crois nouvelle.

Observations nouvelles.

Pour résoudre l'indétermination à laquelle il vient d'être fait allusion, on peut opérer, me paraît-il, de la manière suivante.

Si l'on regarde la polarisation comme la preuve de l'origine *par réflexion* du bleu du ciel, il faut nécessairement admettre qu'en interceptant les rayons bleus à l'aide d'une substance de couleur exactement complémentaire, on éteindrait, par le fait même, la partie polarisée de la lumière du firmament. Si, au contraire, l'atmosphère devait sa couleur à une *absorption*, la suppression de la lumière bleue n'arrêterait pas la polarisation ; celle-ci serait alors due plutôt à la réflexion du contingent *blanc* de la lumière du ciel. En réalité, le phénomène à étudier est plus compliqué que les lignes précédentes le supposent. La polarisation peut être due en partie à la formation du bleu et en partie aux réflexions nous amenant de la lumière blanche. Dans ce cas, l'interposition de la couche de couleur complémentaire ne supprimera que partiellement la polarisation.

Voyons ce que nous apprend l'observation.

Le choix de la matière dont la couleur est complémentaire du bleu du ciel est une conséquence des recherches que j'ai eu l'honneur de communiquer dernièrement à l'Académie sur la *Cause de l'absence de coloration de certaines eaux limpides naturelles* (*). On se souvient que l'hématite, en parcelles assez fines pour être transparentes, est de couleur complémentaire *au bleu de l'eau*. Si l'on regarde le ciel à travers ces lamelles suspendues dans un peu d'eau, on constate aussi la disparition du bleu. Toutefois le maniement des lamelles d'héma-

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXVI, p. 266, 1898.

tite est très incommode. J'ai renoncé à leur emploi pour me servir des solutions ferriques *limpides* dont la couleur paraît la même. Celle qui a le mieux répondu aux conditions désirées a été une solution de sulfocyanure ferrique. Comme l'hématite, *elle éteint aussi le bleu de l'eau pure*. Pour la préparer, on ajoute une goutte d'une solution de chlorure ferrique, à 5 % environ, à quelques centimètres cubes d'une solution de sulfocyanure de potassium à 10 %, puis on étend d'eau jusqu'à ce que l'intensité de la teinte rouge-orange soit en rapport avec celle du bleu de l'eau que l'on observe dans un tube de longueur suffisante. En interposant entre l'œil et le tube une auge à faces parallèles contenant le composé ferrique, la sensation du bleu disparaît.

Si l'on regarde, de même, le ciel serein au travers de cette auge, on remarque aussi la disparition du bleu pour une concentration convenable du composé ferrique. Celle-ci est à chercher par tâtonnements, d'après l'état du ciel. Quand on la possède, on voit dans le ciel comme une tache *blanche*, d'intensité lumineuse un peu affaiblie, ce qui doit être.

Ce résultat étant acquis, on place entre l'œil et l'auge un polariscope (je me suis servi de celui de Savart, muni d'une lame de quartz ou de gypse), et l'on constate nettement que *la lumière, bien que privée de bleu, est encore polarisée dans la même proportion que celle du ciel non regardé à travers l'auge*. En comparant le degré de polarisation avec celui du ciel nu, il ne m'a pas été possible de trouver une différence. J'ai répété souvent cette observation pendant les nombreux jours sereins des mois de septembre et d'octobre derniers, à diverses heures, et je suis arrivé invariablement au même résultat.

Conclusions.

On peut conclure, je crois, de ces observations que le fait de la polarisation de la lumière du ciel ne prouve pas nécessairement l'absence de couleur propre de notre atmosphère. La suppression du bleu paraît sans influence appréciable sur le degré de polarisation du firmament. On est plutôt conduit à admettre que la polarisation est due à la réflexion de la lumière sur des particules (vésicules ou gouttelettes de vapeur) assez épaisse pour ne pas être le siège de

phénomènes d'interférence. Le *bleu* du ciel ne serait pas, comme on l'a pensé généralement, la cause de l'illumination de l'atmosphère, mais nous le percevrons comme une conséquence de celle-ci. La lumière du soleil, en pénétrant dans notre atmosphère, y subirait une diffusion partielle à la suite de réflexions causées, très probablement, par les vésicules ou les gouttelettes de vapeur d'eau. Si le milieu était absolument incolore, le ciel nous apparaîtrait *blanc*, mais moins éclairant dans la direction perpendiculaire aux rayons solaires. Or, le fait que nous voyons le ciel *bleu* nous oblige donc à admettre que l'atmosphère n'est pas absolument incolore, mais bleue.

Nous devons examiner à présent si cette conclusion se concilie avec l'*optique météorologique*.

D'abord, on remarquera que la réflexion de la lumière, dans l'air, sans phénomène de coloration, n'exclut en aucune façon la polarisation. Arago a vu, déjà en 1834, qu'il suffit que la lumière passe par une couche d'air de 50 mètres, troublée par des vésicules de vapeurs, pour se polariser notablement (*). Hagenbach a fait la même remarque en 1872 (**). Enfin, Lallemand avait déjà émis l'opinion que le *bleu* du ciel n'est pas polarisé, mais que la lumière polarisée est *blanche* (**). Les considérations théoriques sur lesquelles ce physicien se base, sont même appuyées sur une expérience; néanmoins, comme celle-ci peut être discutée, je n'insisterai pas.

L'atmosphère aurait-elle effectivement une couleur propre : le bleu? Non seulement rien ne s'oppose à ce qu'on admette la chose, mais je dirai que cette conclusion découle de nos connaissances actuelles. En effet, parmi les substances dont le mélange forme l'air, il en est *quatre* qui ont la couleur *bleue*. D'abord la vapeur d'eau. Tyndall dit à ce sujet (iv) que « la vapeur d'eau et l'eau liquide absorbent la même classe de rayons ; c'est une manière d'établir que la couleur de l'eau pure est aussi la couleur de sa vapeur ». Il ajoute que probablement l'atmosphère doit à la vapeur d'eau d'être un milieu de couleur bleue, car on a remarqué que le bleu du firmament et des montagnes lointaines de l'horizon se fonçait en

(*) *Loc. cit.*, p 427.

(**) *Das Licht des Landschaftsduites. (Der Naturforscher, t. V, pp. 23-24, 1872.)*

(***) *Comptes rendus, t. LXXV, p. 707, 1872.*

(iv) *La chaleur mode de mouvement*, p. 365.

proportion de la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air. On se rappelle, en outre, que notre regretté confrère Ch. Montigny (*) a vu, dans ses nombreuses observations sur la scintillation des étoiles, la couleur bleue apparaître plus fréquente et plus intense chaque fois que l'air était plus humide.

Enfin le fait que le bleu de l'eau et le bleu de l'air se trouvent éteints par la même substance (*voir plus haut*) ne parle certainement pas contre une origine commune.

D'autre part, l'oxygène lui-même n'est pas incolore. K. Olszewsky (**) dit que l'oxygène liquide exempt d'ozone est nettement bleu sous une épaisseur de 50 millimètres. Sa coloration est donc environ cinquante fois plus prononcée que celle de l'eau pure, puisque celle-ci ne commence à se manifester que sous 1,500 millimètres d'épaisseur. Ce physicien s'est demandé aussi si le bleu du ciel ne serait pas dû à la présence de l'oxygène.

Dans les régions plus élevées de l'atmosphère, là où les émanations organiques du sol deviennent plus rares, l'air renferme souvent, sinon toujours, de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène. Ces substances sont aussi *bleues*. D'après Olszewsky (***) , l'ozone liquide est si bleu qu'une couche de 2 millimètres est presque opaque, et, d'après Hau-tefuille et Chapuis (iv), l'*oxygène ozonisé* autant que possible à la température ordinaire est bleu sous 1 mètre d'épaisseur. J'ai montré moi même (v) que le peroxyde d'hydrogène pur a une couleur bleue environ deux fois aussi foncée que celle de l'eau. Il n'est donc plus possible de regarder l'air comme absolument incolore. D'ailleurs, W.-N. Hartley rappelle, dans son travail *Sur les limites du spectre solaire, sur le bleu du ciel et la fluorescence de l'ozone* (vi), que Liveing et Dewar ont constaté que l'oxygène de l'air a effectivement un fort pouvoir absorbant pour les rayons à grandes longueurs d'ondes. Il attribue lui-même le bleu du ciel à la *fluorescence* des gaz de l'atmo-

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. VII, p. 304, 1884.

(**) *Chemiker Zeitung (Repertorium)*, p. 66, 1891.

(***) *Monatshefte für Chemie*, t. VIII, p. 69.

(iv) *Comptes rendus*, t. XCI, p. 522.

(v) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXIX, pp. 363-384, 1895.

(vi) *Fortschritte der Physik*, t. XLV, 3. Abth., p. 239, 1889.

sphère, principalement à l'oxygène et à l'ozone. Il regarde l'ozone comme se trouvant en quantité suffisante dans l'air pour donner à l'atmosphère une couleur bleue d'absorption.

Il reste à examiner si les phénomènes lumineux de l'aurore et du crépuscule ne sont pas un obstacle à notre manière de voir.

On s'en souvient, d'après la théorie de Clausius, le bleu du ciel et les lueurs rouges du matin et du soir auraient une origine commune, le bleu étant le résultat de la *réflexion* et le rouge orangé celui de la *réfraction* des rayons solaires dans les vésicules de vapeur d'eau.

En déplaçant à présent l'*origine du bleu*, on doit se demander s'il n'y a pas lieu de fournir une explication nouvelle des lueurs crépusculaires. La réponse à cette question se trouve dans les résultats obtenus par M. le Prof^r Carl Barus, dans ses recherches sur *Les couleurs des condensations nuageuses* (*). L'auteur a constaté que ces couleurs permettent de distinguer sûrement la vapeur d'eau d'unamas de gouttelettes infiniment petites et qu'elles donnent en même temps une mesure pour les dimensions de ces dernières.

Il observait un jet de vapeur se détendant dans un tube de 0^m60 de long, fermé par des plans de verre, tandis que la lumière passait par le tube dans la direction de l'axe. Le résultat général de ces observations peut se résumer en disant qu'une *condensation nuageuse* produit les phénomènes de coloration des milieux troubles. Suivant le diamètre des gouttelettes, la première lueur visible vire du *rouge au vert*.

Ce sont, en somme, des couleurs d'interférence, d'ordre supérieur, qui se produisent quand les dimensions des gouttelettes ont grandi au point de rendre impossible la formation du bleu de premier ordre. Si les rayons du soleil traversent donc, le matin ou le soir, des couches d'air chargées de gouttelettes dont les dimensions sont comprises entre 0^{mm}00004 et 0^{mm}0004, ils se coloreront de nuances diverses, *étrangères au bleu proprement dit du firmament*. Ces nuances ne seront pas nécessairement complémentaires du bleu du ciel, comme devaient l'être celles de la théorie de Clausius. La remarque-

(*) The colors of cloudy condensation. (*American meteorological Journal*, March, 1893.)

de E. Brücke à ce sujet (voir plus haut) n'est donc plus une objection. On sait, en outre, que l'apparition de lueurs *vertes*, à l'aurore ou au crépuscule, n'est pas un phénomène bien rare. M. de Mauberge en a signalé récemment une extraordinaire qui a accompagné le lever du soleil derrière le massif du Sinai, « en lançant à la première seconde de son apparition un rayon lumineux vert émeraude absolument pur et net (*) ».

L'explication des couleurs crépusculaires peut donc être détachée de celle du bleu du ciel.

Pour terminer, je toucherai encore un point particulier qui semble étranger au sujet actuel, mais qui s'y rattache cependant au fond.

Lorsque Tyndall eut appelé de nouveau l'attention sur l'origine probable du bleu du ciel, on a cru que le bleu de l'eau pouvait être dû également à des phénomènes d'interférence. Cette opinion a été renouvelée récemment par M. R. Abegg (**) et regardée comme certaine et irréfutable (*sicher richtig und unwiderleglich*), de sorte que, pour cet auteur, le bleu de l'eau serait à la fois bleu de *réflexion* et bleu d'*absorption*. Je crois que M. R. Abegg fait erreur : la réflexion de la lumière dans l'eau donne une illumination plus ou moins jaune orangé ou blanche, et non bleue. Pour trancher la question, il suffira d'éteindre la lumière bleue des eaux naturelles par sa couleur complémentaire et de s'assurer si, oui ou non, la *polarisation* disparaît en même temps et dans la même mesure. Je me propose de vérifier le fait sitôt que les devoirs de ma charge m'en laisseront le loisir.

(*) *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 453, 1898.

(**) *Naturw. Rundschau*, t. XIII, n° 14, 1898.

Sur l'unité d'origine du bleu de l'eau.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique* [Classe des sciences], n° 2, pp. 72-80, 1898.)

On le sait, plusieurs physiciens ont regardé la couleur des mers et de certains lacs comme n'appartenant pas en propre à l'eau, mais comme étant produite par la réflexion de la lumière du jour sur des particules invisibles que l'eau tient toujours en suspension. Le point de départ de cette manière de voir se trouvait dans la théorie alors admise sur *l'origine du bleu du ciel*. L'atmosphère passant pour *incolore*, il avait été nécessaire de chercher, en dehors des phénomènes d'absorption caractéristiques des substances colorées, une cause à la coloration du firmament. On a cru trouver celle-ci dans une *réflexion sélective* des ondes *bleues* de la lumière blanche sur des particules extrêmement petites dont on admettait l'existence dans l'air.

J'ai montré, dans un travail récent (*), que cette théorie, tout irréprochable qu'elle soit au point de vue mathématique, ne se vérifie cependant pas par l'observation.

Le problème de la couleur des eaux a eu une *genèse* semblable. L'observation journalière des masses d'eau peu considérables nécessaires à nos besoins nous a aussi d'abord fait regarder ce liquide comme le type d'une substance incolore; on a été naturellement porté à attribuer la coloration des mers et des lacs à des phénomènes d'interférence ou de réflexion spéciale. Bien que H. Davy et, après lui, Bunsen eussent fait voir que l'eau pure n'est pas absolument incolore, divers savants, notamment Hagenbach, Tyndall, Soret, ont

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXVI, p. 504, 1898.

regardé la couleur des eaux comme ayant, en tout ou en partie, une origine semblable au bleu du ciel; elle devait être le résultat de la réflexion de la lumière du jour sur des particules suspendues dans l'eau, de dimensions trop petites pour renvoyer les rayons de grande longueur d'onde. Comme *preuve* à l'appui, on a signalé le fait que la lumière renvoyée par les couches de dessous la surface des eaux était polarisée comme la lumière du ciel. On oubliait cependant que le phénomène de la polarisation ne prouvait pas nécessairement que la lumière réfléchie fût *bleue*.

Devant la divergence des idées qui régnaienr alors sur l'origine de la couleur des eaux, j'ai désiré me renseigner par des expériences nouvelles sur la valeur de l'une et de l'autre théorie. Mes observations firent voir (*) que l'eau est véritablement bleue par elle-même et que les fines particules qu'elle tient en suspension, tout en contribuant principalement à son *illumination*, n'ont cependant qu'une influence inappréciable, sinon nulle, sur l'intensité du bleu; toutefois ces particules peuvent être la cause des tons verts plus ou moins prononcés, observés dans certaines eaux de la nature, parce que la lumière qui traverse un milieu trouble devient plus ou moins *jaune-brun*. Cette coloration associée au bleu de l'eau donne le *vert*.

Mes recherches avaient ainsi confirmé une opinion déjà émise par L. Soret (**) en 1869, mais qui m'avait échappé. Elle se trouvait *en note* au bas de la page 1169 du travail de ce savant, sur l'*illumination des corps transparents*; je me fais un devoir de la reproduire : « Quant à la couleur de l'eau..., dit Soret, je suis arrivé à croire que ces particules en suspension n'ont qu'une influence secondaire : elles modifient bien d'une manière importante l'apparence et la teinte de l'eau, mais on ne peut leur attribuer l'origine même de la coloration bleue. »

Pourtant, ni les travaux de Soret ni les miens ne paraissent avoir éclairé suffisamment le rôle des particules en suspension pour rallier l'opinion générale. Dans un article récent sur la couleur des mers et des lacs (***) , M. le professeur Abegg dit explicitement que ceux-ci

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. V, pp. 55-84, 1883, et t. XII, pp. 814-887, 1886.

(**) *Comptes rendus*, t. LXIX, pp. 1192-1196, 1869.

(***) *Naturwissenschaftl. Rundschau*, t. XIII, p. 169, 1898.

sont bleus par suite du concours de deux causes différentes : d'abord parce que l'eau est bleue et ensuite parce que la réflexion de la lumière sur les particules suspendues doit produire le *bleu*. M. Abegg ne fournit pas de preuves nouvelles à l'appui de son affirmation ; il se réfère aux travaux de Tyndall et de lord Rayleigh sur l'origine du bleu du ciel, en ajoutant que si l'on reporte la théorie des savants anglais à l'*eau*, il s'ensuit nécessairement que, même sans la couleur propre de ce liquide, l'eau limpide devrait être bleue. Cette déduction serait même démontrée physiquement, selon lui, parce que L. Soret et Hagenbach ont constaté la *polarisation* de la lumière de l'eau de certains lacs. A mon avis, M. Abegg va trop loin dans sa conclusion. Les observations des physiciens suisses prouvent incontestablement que la lumière émanant de l'eau est de la lumière réfléchie, mais en aucune façon que la réflexion ait pour conséquence l'*extinction* de la partie complémentaire du bleu de l'eau. Comme je l'ai fait d'ailleurs moi-même dans mon premier article sur ce sujet, M. Abegg met trop d'absolu dans l'opinion qu'il attribue à Soret. L'éminent physicien de Genève n'a pas prétendu, nous l'avons vu plus haut, que la *réflexion* de la lumière sur les particules suspendues dans l'eau produisit un effet d'importance semblable à la coloration due à l'*absorption*. Soret s'est, au surplus, expliqué à nouveau sur ce point en 1884 (*).

Quoi qu'il en soit, M. Abegg regarde la théorie de la *réflexion* comme aussi certaine et aussi irréfutable que la théorie de l'*absorption* (*ebenso sicher richtig und unirreflektierlich*), et il admet que la couleur bleue de l'eau doit nécessairement avoir une double origine. On le voit, M. Abegg replace la théorie de la couleur des eaux au point où elle était avant mes premières expériences en ce qui concerne le *bleu* (**). Il est donc bien naturel que j'aie tenu à vérifier si

(*) *Archives des sciences physiques et naturelles* (3), t. XI, pp. 276-296, 1884.

(**) Le Prof. Abegg explique l'apparition des tons verts de certaines eaux par ce fait que la lumière pénétrerait moins profondément dans les eaux vertes, plus troubles, et qu'elle ne pourrait pas perdre alors, par absorption, une proportion suffisante de ses rayons à grande longueur d'onde. Cette explication ne se vérifie pas par l'expérience. J'ai montré, devant le *Ve Congrès international d'hydrologie, de géologie et de climatologie*, tenu à Liège en septembre dernier, que la teinte bleue de l'eau ne vire jamais au *vert* quand on diminue la longueur de la course de la lumière. Je reviendrai du reste sur ce point dans un article spécial.

mes observations étaient véritablement sans portée et si la *réflexion* de la lumière intervenait d'une manière *certaine et irréfutable*, dans la production de la couleur bleue.

Ce sont les expériences que j'ai instituées à ce sujet que je désire faire connaître à présent. On verra qu'elles confirment mes conclusions antérieures en établissant l'unité d'origine du bleu de l'eau.

* * *

Le but à atteindre dans ces expériences était la connaissance pratique, et non théorique, des propriétés optiques des particules qui forment le trouble invisible des eaux limpides.

Je reconnaiss volontiers avec les mathématiciens que des particules dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur des ondes lumineuses, pourront mieux réfléchir les ondes courtes; mais il n'est pas démontré que les particules suspendues dans les eaux remplissent nécessairement les conditions supposées. Si Tyndall a vu de la lumière *bleue* en éclairant un mélange de vapeurs de certains éthers nitreux et d'acide chlorhydrique, il n'est pas certain que ce bleu fût dû à une *simple réflexion*, car il n'a duré que *le temps de la réaction chimique provoquée par la lumière*. Et les conclusions de Tyndall fussent-elles même exactes, l'assimilation du trouble des eaux à un *nuage naissant* resterait gratuite aussi longtemps qu'une vérification ne serait pas intervenue.

J'ai donc monté une lanterne de Duboscq, à éclairage électrique puissant, pour produire l'irradiation du *trouble* de l'eau d'après le procédé de Tyndall et le rendre visible de cette façon. La lampe était alimentée par un courant de 12 ampères et 110 volts, et placée au foyer des lentilles de la lanterne, de manière à produire autant que possible un faisceau de rayons lumineux parallèles.

Au-devant de l'objectif, j'ai disposé un tube en verre de 4^m20 de long et 0^m07 de diamètre intérieur, fermé par des plans minces de cristal.

Ce tube a été rempli d'eau distillée parfaitement limpide à la lumière du jour, ou bien, pour varier, d'eau alimentaire de la ville de Liège, également limpide.

Jamais ces eaux ne se sont montrées *optiquement vides*: dans chacune, le faisceau lumineux était visible dans toute la longueur du

tube et, chose curieuse, l'eau distillée du laboratoire rendait le faisceau *plus visible* que l'eau alimentaire. Elle donnait, pour ainsi dire, une trainée *estompée* continue, tandis que la dernière en montrait une moins *opaque*, moins *nourrie* et partant malaisée à découvrir. L'eau distillée est donc moins propre que l'eau alimentaire (*).

J'ai rempli aussi le tube d'eau de pluie, clarifiée par le repos, en vue d'opérer sur un liquide ayant pu se charger plus abondamment encore des poussières de l'air que l'eau distillée. Le faisceau lumineux s'est montré, comme je le présumais, avec plus d'évidence que dans l'eau distillée.

Dans chacun de ces liquides, la trainée lumineuse était *blanc laiteux* plus ou moins visible, mais elle n'a fait voir aucun ton rappelant le bleu de l'eau ou le bleu du ciel. Tyndall disait à propos de l'illumination de ses *nuages naissants* que son tube « reproduisait un coin du ciel »; ici, rien ne rappelait l'azur de l'eau, même dans sa plus grande atténuation.

Ce point étant acquis par des observations répétées, j'ai interposé entre le tube et la source lumineuse une auge chargée d'une solution de fuchsine, concentrée au point de ne laisser passer que la région rouge de la partie visible du spectre solaire. Le liquide se trouvait donc éclairé exclusivement par de la lumière rouge. Dans ces conditions, la trainée lumineuse a apparu rouge, sans que sa visibilité en fût atteinte en rien.

Étant donné que les substances *fluorescentes* transforment les ondes lumineuses incidentes en ondes *plus longues* et non plus courtes, cette expérience prouve que la *trainée* n'était pas due à la *fluorescence*, sinon elle aurait dû devenir invisible ou prendre un ton en rapport avec les rayons très réfrangibles que laisse encore passer la fuchsine. Cette conclusion se base sur ce qu'une solution de sulfate de quinine, convenablement étendue, a persisté dans sa fluorescence *bleue* dans la lumière électrique, malgré l'interposition de la fuchsine.

Dans d'autres expériences, j'ai placé sur le passage de la lumière incidente une solution alcoolique *jaune* d'acide picrique, qui éteignait complètement l'extrémité violette du spectre et ne laissait passer que

(*) Je montrerai à quelle circonstance ce fait est dû, dans une note sur la préparation des liquides optiquement vides, qui fera suite à cet article.

le rouge, l'orange, le jaune et le vert, avec une frange insignifiante de bleu. La trainée lumineuse des eaux s'est montrée aussi intense, mais elle était *jaune*. Soit dit comme contrôle, cette lumière jaune de l'acide picrique éteignait absolument la fluorescence du sulfate de quinine.

Enfin, j'ai éclairé les eaux avec une lumière *verte* obtenue par interposition d'une solution concentrée de chlorure de nickel, puis avec une lumière bleue d'un verre coloré au cobalt ou d'une solution d'hydrate cuivrique dans l'ammoniaque. Le résultat a été constamment le même : dans la lumière verte, le faisceau lumineux était *vert*, et dans la lumière bleue, il est devenu *bleu*, sans variation d'intensité.

* * *

Il résulte à toute évidence de ces observations, me paraît-il, que les particules auxquelles l'eau limpide, distillée ou naturelle, doit son illumination, ont la propriété de réfléchir, avec une égale facilité, les ondes rouges, jaunes, vertes, bleues, et qu'elles ne peuvent dès lors causer la coloration *bleue* de l'eau. Elles nous renvoient la lumière du jour sans altération chromatique. Les spéculations des mathématiciens sur la génération de la lumière bleue ne se vérifient donc pas plus par l'expérience en ce qui concerne l'eau qu'elles ne se vérifient pour l'origine du bleu du ciel. Il est entendu toutefois que les observations présentes n'infirment en rien les calculs de physique mathématique; mais elles prouvent que les conditions matérielles admises par les théoriciens ne sont pas réalisées dans la nature et que, par suite, les déductions tirées de ces conditions doivent demeurer sans emploi pratique.

En résumé, il m'est permis de regarder mes recherches antérieures comme ayant reçu une nouvelle confirmation : l'eau est *bleue par elle-même* et les particules qu'elle tient en suspension causent principalement son illumination; selon leur nature, elles déterminent aussi les modifications de la couleur de fond et produisent les tons verdâtres lorsqu'elles n'ont pas pour effet de supprimer toute coloration visible, ainsi que je l'ai montré récemment.

Sur la réalisation d'un liquide optiquement vide.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique* [Classe des sciences], n° 3, pp. 174-191, 1899.)

On sait depuis longtemps qu'un éclairage puissant rend visibles les poussières répandues dans l'air : celles-ci s'illuminent en quelque sorte et circulent comme des points brillants dans le faisceau lumineux. Si les grains de poussière sont d'une ténuité telle qu'un examen au microscope ne saurait les révéler, le rayon lumineux les découverte encore, mais l'aspect du phénomène est différent : au lieu de particules s'agitant en tous sens, on ne voit plus que la trace tranquille de la lumière, et l'air apparaît comme lumineux par lui-même. Il est toutefois aisé de s'assurer que cette *illumination* de l'air est provoquée par la présence de corpuscules solides. Si l'on place un tisonnier rougi sous le faisceau lumineux, l'illumination cesse, en cet endroit, par suite de la suppression, par combustion, des grains de poussière. Tyndall, à qui l'on doit cette vérification, conclut justement de là que les poussières de l'air sont de nature carbonée, c'est-à-dire organique.

On se rappelle aussi que le célèbre physicien anglais s'est servi de cette propriété de la lumière de *s'irradier* sur les corps suspendus dans un milieu, pour étudier les condensations nuageuses que la lumière électrique détermine au sein d'un gaz raréfié renfermant des vapeurs décomposables. Il conclut à la formation véritable de gouttelettes infiniment petites dont la présence n'aurait pu être autrement soupçonnée, et il dit explicitement que l'illumination d'un gaz sous l'action d'une lumière puissante prouve que celui-ci est chargé de particules plus denses, en d'autres termes, *qu'il n'est pas optiquement*

vide. On connaît l'emploi qu'il a fait de cette remarque pour expliquer la luminescence du ciel et l'origine de sa couleur bleue. *

Peu de temps après que Tyndall eut publié le résultat de ses recherches, A. Lallemand, professeur à Lyon (*), éclaire de son côté, par un faisceau de rayons solaires, différents liquides soigneusement distillés, tels que l'eau, les acides azotique et chlorhydrique, l'ammoniaque, ainsi qu'un grand nombre de liquides d'origine organique : sulfure de carbone, hydrocarbures, etc. Chaque fois il put constater une *illumination* : ces liquides ne laissaient pas passer simplement la lumière, mais ils la renvoyaient en même temps dans toutes les directions autour de l'axe du faisceau.

Lallemand avait reproduit de la sorte, au moyen de liquides, les expériences faites par Tyndall sur les mélanges de gaz raréfiés ; mais la conclusion qu'il en tira fut bien différente. Se refusant à croire qu'un liquide distillé avec tous les soins voulus pût renfermer des particules en suspension, quelque microscopiques qu'elles fussent, il pensa que l'on ne devait plus invoquer un effet de réflexion *particulaire*, mais attribuer nécessairement l'*illumination* à une propagation latérale du mouvement vibratoire de la lumière au sein de l'éther condensé du milieu réfringent. Il supposa même « qu'il existe, pour chaque corps transparent et pour chacune des radiations simples, un coefficient d'*illumination* complémentaire du coefficient de transmission », et que « l'*absorption* partielle d'une radiation simple par une épaisseur déterminée de ce milieu, résulte de la propagation latérale du mouvement vibratoire qui lui correspond ».

Ces conclusions étaient de la plus haute importance pour la théorie physique de la lumière et, partant, pour l'interprétation des phénomènes lumineux observés dans la nature, particulièrement dans les eaux des mers et des lacs. Elles ne furent cependant pas acceptées sans contestation.

J.-L. Soret avait déjà attribué les phénomènes d'*illumination* des eaux naturelles à la présence de corpuscules en suspension et, dans un article intitulé : *Sur l'*illumination* des corps transparents* (**), il combattit la manière de voir de Lallemand. Sans faire état des

(*) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 189, 1869.

(**) *Ibid.*, t. LXIX, p. 4492, 1869.

objections théoriques que celle-ci peut soulever, il cita les résultats auxquels il était arrivé lui-même en poursuivant ses expériences sur ce sujet et il répéta que c'est bien à des particules en suspension qu'il fallait attribuer l'*illumination* des corps en général et celle de l'eau en particulier.

Toutefois les expériences de Soret n'ont pas fourni une preuve décisive, car elles n'ont pu être faites à l'aide d'un liquide *optiquement vide*. Les liquides soumis à l'examen montraient, d'une manière persistante, la trace du faisceau lumineux qui les éclairait; ils n'étaient donc pas *optiquement vides*. La distillation, conduite avec les plus grandes précautions, produisait bien une atténuation de l'*illumination*, mais jamais son extinction totale.

L'éminent physicien de Genève dit lui-même que « ses expériences montrent la difficulté, si ce n'est l'impossibilité, d'obtenir de l'eau absolument privée de corpuscules en suspension ».

La solution du problème tournait donc dans un cercle vicieux; on concluait de l'*illumination* à la présence de particules sans s'être assuré par un autre moyen de leur présence réelle. Il est dès lors bien naturel que Lallemand ait maintenu son opinion dans la réponse qu'il a faite (*) aux critiques de Soret. Il était d'ailleurs poussé par des observations qui lui paraissaient indépendantes de la présence des corpuscules. Il avait cru voir que les liquides s'*illuminaient* avec d'autant plus d'intensité que leur densité est plus grande et leur indice de réfraction plus élevé: ainsi, une solution saturée de phosphore dans le sulfure de carbone donnait une *illumination latérale* bien supérieure à celle du sulfure de carbone pur. D'un autre côté, Lallemand avait constaté l'*illumination* de corps solides tels que les verres employés par les opticiens, et il lui semblait impossible d'invoquer, dans ce cas, la *réflexion* particulière (**).

En somme, la question est restée ouverte : nous ne savons pas encore d'une manière certaine si, oui ou non, l'*illumination* des liquides sous l'influence d'un éclairage intense est la manifestation d'une propriété particulière de la matière transparente ou seulement

(*) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 4294, 486!.

(**) Je m'occuperaï, dans un article à venir, de l'*illumination* des corps solides observée aussi par Lallemand. Celle-ci me paraît de nature particulière, autant que je puis en juger par les expériences en cours d'exécution.

le résultat d'un accident dû à la présence de substances étrangères, de réfrangibilité différente de celle du milieu qui les contient. J'ai pensé que le problème valait la peine d'être poursuivi, non seulement parce qu'il touche à un point fondamental de la physique, mais aussi parce qu'il n'est pas étranger, ainsi que je l'ai fait remarquer plus haut, à l'interprétation de certains phénomènes observés dans les eaux de la nature.

Le but de la présente note est de faire connaître le résultat de mes observations. On verra qu'elles démontrent véritablement que l'*illumination* n'est qu'accidentelle et qu'elle n'apparaît, comme propriété physique des liquides homogènes, que si l'on a affaire à une substance *fluorescente* dans l'acception vraie du mot.

Expériences nouvelles.

La méthode à suivre dans la solution de la question qui nous occupe devait se trouver dans la réalisation d'un liquide *optiquement vide*. En cas de succès, le problème pouvait être regardé comme résolu.

J'ai essayé de débarrasser les liquides des particules solides qu'ils pouvaient tenir en suspension par différents procédés; les uns ont été inefficaces, mais les autres ont réussi. Je les ferai connaître tous à titre de renseignement, sans cependant m'étendre plus qu'il n'est utile sur les premiers.

1. — *Distillation.*

J'ai opéré sur l'eau ainsi que sur diverses substances organiques (hydrocarbures, dérivés halogénés, alcools), mais j'ai chaque fois échoué. Il est même curieux de constater que de l'eau alimentaire de la ville s'illuminait *davantage* après sa distillation qu'auparavant. La distillation retenait bien les matières *fixes* solubles, mais ne paraissait pas améliorer l'eau sous le rapport de sa *transparence*.

La distillation des corps organiques a été bien loin aussi de les rendre plus limpides. Même les corps à point d'ébullition peu élevé, tels que les hydrocarbures saturés ou l'alcool méthylique, gagnaient moins en transparence, à la suite d'une distillation répétée, que l'eau elle-même. C'est que, bien probablement, ils *mouillent* mieux

et engloutissent plus facilement que l'eau les fines poussières de l'air qui sont, comme on le sait, pour la plus grande partie, de nature organique.

Cette manière de se comporter à la distillation explique sans doute pourquoi Lallemand a pu observer une illumination plus forte des matières organiques que de l'eau, et comment il a pu être amené à tirer de là une conclusion à laquelle il a été fait allusion plus haut. Nous verrons plus loin que les hydrocarbures à point d'ébullition très élevé accusent une *fluorescence* propre. Celle-ci, jointe à l'illumination due au défaut de transparence, peut faire comprendre comment Lallemand a rattaché ce phénomène à l'accroissement de la densité et de la réfringibilité.

La distillation n'ayant donné qu'un résultat négatif au regard de la transparence des liquides, il est inutile de reproduire le détail des précautions qui ont été prises pour dépouiller les appareils distillatoires des poussières qui pouvaient adhérer à leur surface et pour opérer dans un air aussi pur que possible; il me suffira de dire que je me suis placé dans les conditions indiquées par Stas (*) quand il a préparé des corps ne révélant plus la raie du sodium à l'examen spectral. Soret n'a donc certainement pas eu tort de mettre en doute (voir plus haut) la possibilité même d'obtenir de l'eau optiquement vide, par la voie de la distillation.

2. — *Filtration.*

La distillation étant sans effet satisfaisant, j'ai essayé la filtration. Comme on avait constaté, depuis longtemps, qu'un tampon d'ouate convenablement tassé et suffisamment épais, retenait les poussières de l'air au point de rendre celui-ci optiquement vide (**), j'ai voulu m'assurer si les poussières des liquides ne seraient pas retenues également dans des conditions favorables. Le résultat de mes essais a

(*) J.-S. STAS, Recherches chimiques et études spectroscopiques sur différents corps simples. (Œuvres posthumes.) (*Mém. in-1° de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XLIX, pp. 9 à 27, 1892.)

(**) Voir TYNDALL, *Fragment scientifiques*, traduction de H. Gravez. Paris, 1877.

été désastreux, surtout pour l'eau : après la filtration sur l'ouate, la transparence avait énormément diminué, et en répétant la filtration sur le même tampon jusque vingt fois, il ne s'est produit aucune amélioration. L'ouate, loin de retenir les poussières de l'eau, lui cède celles qu'elle avait enlevées à l'air et, ainsi lavée, elle est privée de la propriété de retenir les corpuscules autrement que comme obstacle mécanique. Il est à supposer que l'ouate sèche retient les poussières de l'air non par *simple filtration*, mais par suite d'un pouvoir d'adhérence spécial, dû soit à une trace d'humidité, soit, peut-être, à un état électrique des fibres du coton sec qui vient d'être froissé. Toujours est-il que ces poussières enlevées par l'action d'un liquide, se répartissent dans celui-ci d'une façon homogène, comme si elles étaient douées d'un pouvoir répulsif vis-à-vis d'elles-mêmes.

Après l'ouate, j'ai essayé le *noir animal* comme filtre. J'étais parvenu, en effet, dans un travail précédent (*), à préparer des solutions de différents sels incolores, transparents au point de laisser passer visiblement la lumière du ciel serein par une épaisseur de 26 mètres, en filtrant, à plusieurs reprises, ces solutions sur une colonne de noir animal de 10 centimètres de haut. J'ai donc agité, d'abord, chacun des liquides à examiner avec du *noir animal* préalablement calciné au rouge en vase clos, puis je l'ai soumis à une filtration répétée sur une couche de *noir* couvrant une couche de perles de verre. Lorsque le filtre est formé, c'est-à-dire quand le liquide n'entraîne plus de parcelles de charbon, on obtient, à la vérité, par ce procédé, un *filtrat* paraissant absolument limpide à la lumière du jour; néanmoins, il *s'illumine* encore, bien que faiblement, sous l'influence de la lumière électrique condensée par un système de lentilles en un faisceau conique. Les liquides organiques se sont comportés comme l'eau, c'est-à-dire qu'ils se sont *améliorés* par la filtration sur le noir animal, mais ils n'ont jamais perdu tout à fait leur faculté de s'illuminer.

Je ne m'arrêterai pas davantage à ces procédés inefficaces, pour passer immédiatement à la relation de ceux qui m'ont donné décidément un résultat ne laissant rien à désirer.

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXI, p. 640, 1896.

3. — *Électricité.*

J'avais constaté, l'année précédente (*), qu'un liquide tenant en suspension des particules si fines qu'elles ne se déposaient plus par le repos, se clarifiait lentement par l'action d'un courant électrique de forte tension, mais de faible intensité. C'était, en somme, une application particulière d'une expérience par laquelle Faraday avait prouvé l'électrisation polaire des corps mauvais conducteurs.

Des brins de fils de soie dispersés dans de l'essence de térébenthine accourent, selon Faraday, de tous les points du liquide et forment une chaîne continue d'un pôle à l'autre de la communication électrique.

J'ai donc formé un léger précipité de silice dans de l'eau pure et j'ai exposé le liquide déposé dans un tube de verre en U à l'action d'un courant de 16 volts, fourni par un accumulateur. Après huit à neuf heures, la silice s'était rassemblée à la *cathode*, tandis qu'à l'*anode* le liquide était devenu complètement limpide. En plaçant alors la branche *anodique* du tube en U dans le rayon condensé de la lampe électrique, je n'ai pu constater aucune trace d'illumination. L'expérience devient très démonstrative si l'air du laboratoire tient des poussières en suspension, ou si on lance une légère fumée sur le chemin de la lumière. L'air s'illumine alors de manière à laisser voir nettement le cône lumineux, mais celui-ci s'interrompt brusquement, comme s'il était coupé, à l'endroit où il entre dans le tube en U, pour reparaitre sans altération à sa sortie.

Pour varier les conditions de cette expérience, j'ai préparé ensuite une solution d'hydrate de fer colloïdale. Elle titrait 0,532 de Fe_2O_5 par 100 centimètres cubes d'eau et paraissait absolument limpide à la lumière du jour; mais à la lumière électrique, elle s'illuminait d'une manière intense. Soumise à l'action de l'électricité dans le tube en U, elle a été complètement *coagulée* après dix heures.

Le liquide limpide dans lequel plongeait l'anode de platine s'est montré optiquement vide comme le précédent; du côté de la cathode, le résultat a été moins complet; mais le fait peut être dû à

(*) *Bulletin de l'Academie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXV, p. 780, 1898.

cette circonstance que l'hydrate colloidal chemine de l'anode vers la cathode et que des particules pouvaient donc n'être pas encore entièrement déposées en cet endroit.

Enfin, j'ai répété cette expérience au moyen d'eau tenant en suspension soit de l'hydrate de zinc, soit de l'hydrate de cadmium. Le trouble a été repoussé dans l'un et l'autre cas à partir de l'anode et, après sept à huit heures, le liquide était devenu également *vide* au point de vue optique : il ne s'illuminait plus.

* 4. — *Enveloppement des corpuscules.*

Dans les expériences précédentes, la clarification de l'eau peut être due à l'action de l'électricité; cependant le fait n'est pas certain. On peut supposer aussi qu'elle n'est qu'un résultat *secondaire* de la coagulation électrique du trouble colloidal. Celui-ci, en se déposant lentement, envelopperait les particules auxquelles l'illumination doit son origine et les entraînerait totalement dans sa chute; on aurait affaire, en somme, à un véritable *collage*, mais à un collage plus délicat et plus parfait que celui de la clarification d'un liquide trouble à la suite de la coagulation, dans son sein, d'une solution d'albumine ou de gélatine.

Pour vérifier ce que cette supposition peut avoir de fondé, j'ai préparé d'abord une solution étendue d'acide silicique. Bien que d'apparence limpide, elle s'illuminait fortement dans la lumière électrique.

Je l'ai additionnée ensuite de quelques centimètres cubes d'eau de chaux, bien déposée, et je l'ai agitée fortement dans un flacon bouché pour empêcher le contact de l'air. Le liquide, qui s'était troublé par suite de la formation de silicate de calcium, a été abandonné au repos absolu. Après une semaine, il était clarifié et, *examiné dans le flacon même*, à l'aide de la lumière électrique, *il ne s'est plus illuminé*; tout au plus pouvait-on voir quelques points briller dans la partie voisine du fond du flacon, là où gisait le dépôt de silicate. C'étaient évidemment des corpuscules de silicate en retard de dépôt.

Au lieu d'une solution d'acide silicique, j'ai fait usage alors d'une solution d'acide carbonique que j'ai additionnée d'eau de chaux. On sait que le carbonate de calcium ainsi formé apparaît d'abord à l'état *amorphe*, peut-être colloidal, car il demeure en suspension dans l'eau

s'il n'est pas trop abondant, mais, après quelque temps, il cristallise et se dépose. En examinant le liquide limpide, *en ayant soin de ne pas ouvrir le flacon*, on le trouve aussi *optiquement vide*.

J'ai déterminé ensuite la précipitation d'hydrates d'aluminium, de fer, de zinc, de cadmium *en vase clos*, en ajoutant un volume convenable d'une solution de potasse à une solution étendue de chlorures de ces métaux. Après agitation prolongée et repos de plusieurs jours, les liquides étaient devenus également *optiquement vides* dans chaque flacon.

Ces faits prouvent qu'un précipité qui se forme d'abord à l'état *gélatinieux*, entraîne dans sa chute la totalité des poussières primitivement suspendues dans l'eau. Ce qui justifie sans doute cette conclusion, c'est que la précipitation du sulfate de baryum ou de l'oxalate de calcium, qui sont grenus, comme on sait, et non gélatinieux, *en vase clos et à chaud*, n'a pas donné de résultat constant ; l'eau était tantôt plus facile à illuminer, même après un long repos, et tantôt moins facile qu'avant le dépôt des sels de baryum ou de calcium.

Après avoir constaté ces faits, j'ai tenu à m'assurer si une filtration directe de l'eau à travers les précipités gélatinieux d'hydrates de fer ou d'alumine ne pouvait produire un liquide ne s'illuminant plus. Le résultat a confirmé les observations précédentes : la filtration ayant lieu *dans l'air*, l'eau gagne manifestement de la transparence en passant par les hydrates, mais elle ne devient cependant pas optiquement vide. Le faisceau de lumière électrique y découvre des corpuscules dont le nombre paraît en rapport avec le degré de pureté de l'air. Après un temps de pluie, j'ai obtenu une eau presque vide, tandis que par un vent sec il en a été autrement.

Cette expérience dit pourquoi l'eau alimentaire de la ville de Liège est plus transparente que l'eau distillée. Elle est en réalité de l'eau pluviale *filtrée en vase clos*, à travers les terrains de marne argileuse dans lesquels ont été creusées les galeries de captation. Si l'on abandonne à l'air libre cette eau si transparente, on constate qu'il suffit d'un jour ou deux pour qu'elle s'illumine fortement dans la lumière électrique.

On comprend aussi pourquoi *la distillation et la filtration en général* ne peuvent fournir des liquides transparents ; sans doute réussirait-on, s'il était possible de pratiquer ces opérations complètement à l'abri de l'air, comme on peut le faire dans la *précipitation*.

J'ai essayé de débarrasser aussi des liquides organiques de leurs poussières par le procédé de l'*enveloppement*, mais je me suis heurté à un obstacle. Quand on agite de l'alcool méthylique ou éthylique avec de l'hydrate de zinc en poudre, la *sédimentation* de celui-ci ne se fait plus complètement, comme c'était le cas avec l'eau. On sait d'ailleurs, par les travaux de Bodländer (*) ainsi que par mes propres observations (**), que la sédimentation ne se fait bien que si le liquide est *electrolyte* à un certain degré. Les substances organiques neutres ne sont pas douées de cette propriété; aussi conservent-elles plus facilement un trouble fin en suspension.

Il n'est donc pas possible de s'assurer, par la méthode dont il est question ici, si un liquide organique possède un pouvoir d'illumination propre ou accidentel. J'incline cependant à regarder les liquides organiques comme ayant une faible *fluorescence* dans la lumière électrique à partir de l'étage C₄ ou de l'étage C₅, parce que, en interposant entre eux et la source lumineuse un écran jaune (solution d'acide picrique), *on supprime en partie* l'illumination. Celle-ci paraît donc due non seulement à la puissance de l'éclairage, mais encore à la nature des ondes lumineuses, comme on le voit dans le cas de la fluorescence. Il en était manifestement ainsi avec les hydrocarbures aliphatiques et cycliques que j'ai examinés, ainsi qu'avec l'acétate d'amyle et le benzoate d'éthyle. Toutefois il est difficile de se prononcer avec certitude dans cette région du phénomène de l'illumination où deux causes semblent intervenir à la fois.

Observations au sujet des corpuscules qui provoquent l'illumination.

Tyndall s'est assuré que les poussières qui s'illuminent dans l'air sont de nature organique : il n'en est pas toujours de même de celles qui s'illuminent dans l'eau. Quand j'ai soumis à l'éclairage électrique l'eau alimentaire de la ville, le faisceau lumineux ne s'est pas révélé par une *trainée d'aspect uniforme, laiteux*, mais plutôt par des points brillants dont on pouvait constater le mouvement quand on les examinait à la loupe; ils ressemblaient alors à des paillettes irisées

(*) *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, Bd II, S. 147, 1893.

(**) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXV, p. 780, 1898.

de toutes couleurs. La même chose pouvait s'observer avec d'autres échantillons d'eau bien limpide, surtout avec les solutions d'acide carbonique. La variété des couleurs démontrait que ces particules n'avaient pas toutes la même épaisseur. On se trouvait, en effet, en présence d'un phénomène de coloration dû à une interférence et non à des matières colorées par elles-mêmes. Il était possible que ces paillettes ne fussent rien autre chose que des bulles de gaz microscopiques, se formant aux endroits où se trouvaient des grains minuscules de poussières solides; par suite de leur petitesse extrême, elles ne pouvaient monter rapidement à la surface du liquide. Pour m'assurer de la chose, j'ai fait le vide au-dessus de l'eau contenue dans un ballon en verre et, effectivement, lorsque la dépression fut suffisante, le spectacle de l'illumination devint frappant: chacune des paillettes colorées avait grossi et, dans la même mesure, la réflexion latérale de la lumière avait augmenté. Il s'était formé des milliers de perles lumineuses qui ont gagné, en peu d'instants, la surface du liquide. Ceci prouve bien que le liquide renfermait des vésicules gazeuses.

J'avais espéré rendre le phénomène plus visible encore en employant, dans une autre expérience, de l'eau saturée de gaz; mais il n'en a pas été ainsi. Une solution concentrée d'acide carbonique donne, dans les conditions indiquées, des bulles trop grosses dès le début, et celles-ci bouleversent le liquide au point de rendre l'observation impossible.

J'ai fait alors une vérification inverse. De l'eau alimentaire placée dans une auge en verre recevait, goutte à goutte, une solution saturée d'acide carbonique s'écoulant par un tube en verre finement effilé, tandis qu'elle se trouvait éclairée par la lumière électrique. Chaque goutte avait de la sorte passé par l'air. Au moment où elle tombait dans l'eau alimentaire, elle déterminait *comme un trouble*; on eût dit que l'on versait de l'eau salie dans de l'eau propre.

En insufflant, enfin, de l'air du laboratoire dans de l'eau optiquement vide, décantée avec soin dans une auge en verre, on pouvait suivre son altération avec la plus grande facilité à l'aide du faisceau lumineux: il a suffi du passage de quelques litres d'air dans les 200 centimètres cubes d'eau soumis à l'observation, pour rendre visible la trace du faisceau lumineux.

Quant aux corpuscules solides auxquels on doit l'aspect estompé,

blanc laiteux de la trace lumineuse, ils sont véritablement de nature organique. Je m'en suis assuré en évaporant, à l'abri de l'air, dans un alambic en platine poli à l'intérieur, 2 litres d'eau distillée, sans les faire bouillir. Il est demeuré un résidu visible, blanc jaunâtre, qui a carbonné sous l'influence d'une température élevée.

Ces faits démontrent que dans les eaux de la nature la *coloration bleue* ne peut avoir l'illumination pour cause. En effet, les corpuscules solides ne donnent qu'une illumination d'un *blanc laiteux* et les vésicules gazeuses sont, de l'une à l'autre, de dimensions si différentes, que toutes les couleurs du spectre sont représentées; on remarque même que le rouge et l'orange sont plus fréquents que les couleurs à ondes courtes.

La couleur résultante ne peut donc pas être le bleu; si la compensation n'est pas complète, le liquide doit, par conséquent, paraître plutôt rougeâtre. En somme, ces observations confirment les résultats de mes recherches précédentes *Sur l'unité d'origine du bleu de l'eau* (*).

Résumé et conclusions.

Il résulte de l'ensemble des faits précédents qu'on peut débarrasser l'eau des poussières qu'elle contient, soit en soumettant une solution d'un colloïde à l'action de l'électricité, soit en provoquant, dans son sein, la formation d'un précipité *gélatinieux*: les poussières sont alors *enrobées* et se déposent avec le *coagulum* ou avec le précipité. Dans l'un et dans l'autre cas, il est toutefois indispensable de tenir le liquide absolument à l'abri de l'air ambiant. Quand cette condition ne peut être observée, les tentatives de purification échouent constamment.

De la possibilité de réaliser un liquide optiquement vide, on doit conclure que la lumière qui traverse un corps transparent, tel que l'eau, n'éprouve pas de diffusion interne ou de réflexion moléculaire en vertu de laquelle les vibrations se propageraient latéralement. Il n'est donc pas exact de dire, comme l'a fait Lallemand, que les molécules du milieu absorbent une partie de la force vive de l'éther et vibrent à leur tour en propageant dans le fluide éthétré les vibra-

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique* (Classe des sciences), 1899, p. 72.

tions complexes qui constituent la lumière naturelle. Un liquide tel que l'eau possède une homogénéité comparable à celle d'un gaz, et si sa densité ne vient pas à varier par suite d'une action mécanique ou calorifique, sa réfrangibilité demeure partout la même.

Ces conclusions peuvent ne pas être applicables aux corps transparents liquides ou solides dont la complication moléculaire est d'un autre ordre que celle de l'eau; il n'est pas impossible que chez ceux-ci il se manifeste des *tensions* dans les molécules, ou entre les molécules, qui pourront avoir pour conséquence un défaut d'homogénéité de l'éther et se traduire soit par des phénomènes de coloration simple, soit par des phénomènes de fluorescence. Le verre nous offre peut-être un exemple de ce cas. La couleur verte qu'il montre sous une épaisseur suffisante n'est pas nécessairement due à la présence de composés ferreux. J'incline à penser qu'elle a pour cause un fait physique, car la proportion de sel ferreux contenue dans le verre regardé comme incolore ne suffit pas pour donner une coloration de l'intensité observée.

Je me propose de poursuivre l'étude de cette question complémentaire. Le but que j'ai eu en vue en la soulevant à la suite des conclusions précédentes, était seulement de prévenir une généralisation trop large au regard de la *transparence absolue des corps*.

Sur la diffusion de la lumière par les solutions.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique* [Classe des sciences], n° 4, pp. 300-315, 1899.)

J'ai montré, dans un travail précédent (*), qu'il était possible d'enlever à l'eau distillée toutes les poussières dont elle se charge au contact de l'air ou des vases par lesquels elle passe. Il suffit pour cela de déterminer dans son sein la coagulation d'une solution colloïdale d'un hydrate doué de la propriété de se précipiter en une masse *amorphe, gélantineuse*, et non à l'état *grenu*. Les hydrates de fer, d'alumine, de zinc et de cadmium ont fourni des résultats satisfaisants lorsque, bien entendu, on prenait soin d'éviter d'une façon complète le contact de l'air ambiant. Les particules solides, invisibles, qui étaient suspendues dans l'eau, se trouvaient alors *enrobées* ou *collées* par le précipité et se déposaient avec lui. Un repos absolu durant quelques joursachevait la clarification.

L'eau préparée de cette façon ne produit plus la *diffusion* de la lumière ou sa *réflexion latérale*, comme fait l'eau purifiée par simple distillation; elle se comporte donc à l'égal d'un espace vide dans lequel la trace de la lumière n'est pas non plus visible. On peut la caractériser en disant, pour nous servir d'une expression due à Tyndall, qu'elle est *optiquement vide*.

J'ai fait remarquer, dans le même travail, l'importance physique que ce résultat peut avoir. Il prouve que le milieu élastique dans lequel se propage la lumière, l'éther, ne subit pas de condensation

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique* (Classe des sciences), n° 3, p. 174, 1899.

inégale autour des molécules de l'eau, comme l'avait cru L. Lallémand; son homogénéité reste parfaite dans tout le volume du corps transparent. S'il en était autrement, celui-ci serait le siège de réflexions et d'é réfractions internes dont l'effet serait la *diffusion* de la lumière : l'eau nous semblerait alors lumineuse et non sombre sur le passage de la lumière.

Cette remarque sur l'homogénéité de l'éther dans un milieu matériel réclamait, comme je l'ai déjà dit, un complément de recherches.

Il y avait lieu de s'assurer si dans les liquides formés de molécules d'espèces différentes, l'homogénéité de l'éther ne subirait pas une certaine altération se manifestant dans des conditions spéciales d'éclairage. Dans l'affirmative, l'éther devrait être regardé comme se condensant inégalement autour des molécules d'espèces différentes.

Un milieu formé de deux ou de plusieurs substances chimiques différentes n'est rien autre chose qu'une *solution*. J'ai donc étendu mes observations à des liquides de cet ordre et je me permets de résumer, dans les lignes suivantes, la suite annoncée à mon article précédent.

* * *

On a déjà fait usage de la lumière pour l'étude de la constitution de quelques solutions. A.-J.-A. Pranger (*) s'en est servi pour l'examen de la solution d'argent colloidal, et peu après, Harold Picton et Ernest Linder (**) l'ont employée, de leur côté, dans l'examen des *colloïdes*, principalement des *solutions de sulfures de métaux*. Ils ont constaté qu'un faisceau lumineux intense, concentré par une lentille, devenait visible dans une solution de ce genre. Ils en concluent que les solutions colloïdales sont à assimiler à des *milieux troubles*, la trace du faisceau devenant visible parce que, comme dans l'expérience bien connue de Tyndall sur les condensations nuageuses, la lumière se réfléchit sur les particules distinctes suspendues dans l'eau. Picton et Linder n'ont toutefois pas examiné spécialement les solutions pures véritables, c'est-à-dire celles que l'on doit regarder comme dépourvues de particules en suspension; le

(*) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. IX, p. 423, 1890.

(**) *Chem. Soc.*, t. XLI, pp. 137 et 148, 1892.

moyen de préparer un liquide optiquement vide n'était d'ailleurs pas connu à l'époque où ils ont opéré. Néanmoins, les auteurs ont conclu que la *diffusion* de la lumière pouvait se produire aussi dans les solutions proprement dites lorsque les molécules du corps dissous occupaient un volume assez grand, parce que certaines solutions non colloïdales leur avaient rendu visible la trace du faisceau lumineux. Aussi admettent-ils qu'il n'y a pas de démarcation radicale entre les colloïdes et les solutions parfaites. Entre les cas limites bien caractérisés viendraient s'échelonner des cas intermédiaires et former une suite continue de modifications de transition.

Le travail des savants anglais apporte une contribution précieuse à la solution du problème qui nous occupe ; il demande néanmoins à être étendu, car il est resté dans le cercle spécial de solutions colloïdales dont il se proposait de pénétrer la structure. Il y a lieu aussi de vérifier si véritablement la *diffusion* a sa cause dans la grandeur des molécules des corps dissous plutôt que dans un défaut de combinaison avec le dissolvant. On verra, pour ce dernier point, dans les lignes suivantes que telle substance qui produit la diffusion de la lumière dans un liquide donné, ne la produit pas dans un autre. Il semble donc que la réflexion latérale de la lumière dépende moins de la grandeur moléculaire de la substance dissoute que de la perfection de la solution.

Il est entendu toutefois que l'on n'a pas en vue, pour le moment, les phénomènes de *fluorescence* que nombre de corps, surtout les corps carbonés, peuvent présenter. Ceux-ci semblent avoir véritablement leur cause dans la composition ou la structure de la molécule chimique, et non dans le fait de la dissolution, puisque beaucoup de substances, liquides ou solides, sont fluorescentes par elles-mêmes.

Il est d'ailleurs très aisément de distinguer la diffusion et la fluorescence. La diffusion, ou réflexion interne de la lumière incidente sur des particules en suspension, est provoquée par un défaut d'homogénéité du liquide ; elle a lieu avec tous les rayons lumineux, quelle que soit leur longueur d'onde ; il suffit uniquement que l'intensité de la lumière soit assez forte. La fluorescence, au contraire, cesse sitôt qu'on a éliminé de la source lumineuse les rayons à *ondes courtes*, par interposition d'un écran absorbant ou autrement. C'est que la fluorescence est le résultat de la conversion d'ondes lumineuses courtes en plus longues au sein de la matière fluorescente : il est

donc évident qu'une lumière dépourvue d'ondes courtes ne pourra occasionner une conversion de l'espèce.

Les matières qui ont été soumises à l'examen sont de trois catégories : 1^o des sels de métaux alcalins et alcalino-terreux ; 2^o des sels de métaux terreux et de métaux lourds ; 3^o des colloïdes proprement dits.

Les solutions, préparées comme il sera dit plus loin, étaient contenues dans un petit ballon sphérique en verre et recevaient la lumière de l'arc électrique (110 volts et 12 ampères) d'une lampe de Duboscq ; un système de lentilles concentrait la lumière en un cône dont le sommet se trouvait au centre du ballon. Dans le cas de l'irradiation, toute la trace du cône lumineux devenait visible dans le liquide.

Solutions de sels de métaux alcalins et alcalino-terreux.

La préparation de solutions optiquement vides des chlorures, bromures, chlorates et nitrates de sodium, potassium, ammonium, calcium et baryum, ne présente aucune difficulté, mais elle demande un certain temps. Il suffit d'ajouter à la solution des sels dans l'eau distillée quelques gouttes d'une solution colloïdale d'*hydroxyde ferrique*, ou mieux encore d'*hydroxyde de cadmium* ou de *zinc*, et de boucher définitivement le ballon (*). La solution colloïdale se coagule aussitôt au contact du sel ; on agite vivement et on laisse déposer. On répète l'agitation un certain nombre de fois, puis on abandonne au repos absolu. L'hydrate gélatineux formé entraîne complètement toutes les matières suspendues primitivement dans les solutions.

Le titre des solutions a varié dans des limites très larges ; il a été fait usage, pour chaque espèce de sel, de solutions concentrées et de solutions étendues.

(*) Voir mon travail précédent Sur la réalisation d'un liquide optiquement vide. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* [Classe des sciences], n° 3, p. 474, 1899.)

Aucune de ces solutions n'a produit la diffusion de la lumière électrique : la lumière traversait les ballons sans produire de trace visible. On avait donc affaire à des liquides *optiquement vides*.

Solutions de sels de métaux terreux et de métaux lourds.

La clarification des solutions des sels d'aluminium, de chrome, de fer, de manganèse, de zinc, de cobalt, de nickel, de cadmium, de cuivre, de mercure, de plomb par le procédé précédent n'est plus possible par suite de la réaction chimique des hydrates avec ces sels et de la formation de composés basiques. J'ai dû me borner à comparer la diffusion des solutions filtrées avec celle d'un même volume d'eau distillée ayant subi exactement le même traitement. Il n'y avait aucun inconvénient à opérer de la sorte, car un certain nombre de ces solutions donnaient un résultat très différent de l'eau distillée, comme on va le voir.

Le résultat général peut se résumer en disant que les chlorures, chlorates, sulfates ou nitrates de zinc, cadmium, manganèse, cobalt, nickel, quel que soit leur état de dilution, donnent des solutions qui ne diffèrent pas de l'eau distillée sous le rapport de la diffusion. Il est très probable, sinon certain, que *par elles-mêmes* elles sont optiquement vides. Il en est autrement des sels d'aluminium, de chrome, de fer, de cuivre, de mercure, de plomb, surtout des chlorures des premiers de ces métaux. Leur solution *neutre* fait apparaître-vivement le *cône* de la lumière électrique pour un degré donné de dilution ; elle se comporte, par conséquent, comme un liquide trouble, bien que, dans les conditions normales d'éclairage, elle paraisse parfaitement limpide. Dans le cas du chlorate de plomb, la dilution seule finit déjà, à la vérité, par troubler le liquide d'une manière évidente, mais le cône lumineux se marque bien avant ce moment. Il est à présumer que chez ces sels l'*hydrolyse* produite par l'eau est assez avancée pour rompre l'homogénéité de la solution : on se trouverait en présence d'un liquide contenant une solution colloïdale d'un hydroxyde à côté du sel normal et de l'acide libre.

Cette supposition se vérifie d'une manière complète par l'expérience. Si l'on fait rétrograder l'hydrolyse en ajoutant à ces solutions une proportion convenable d'acide chlorhydrique, la diffusion

diminue jusqu'à disparaître complètement. D'un autre côté, si l'on dissout dans les chlorures de fer, d'aluminium ou de chrome un peu d'hydrates du même nom, le cône lumineux se marque d'une manière extraordinaire. Le phénomène est particulièrement instructif avec la solution de chlorure de chrome. Quand ce sel a dissous de l'hydrate de chrome, il est de couleur violacée sous faible épaisseur, tandis que sur une épaisseur plus grande, il est, comme on sait, rouge par transparence; dans la lumière électrique, il montre un cône intense, de couleur *verdâtre*, ce qui tend bien à prouver que la lumière se réfléchit sur une substance spéciale.

Le sulfate de cuivre permet de faire une observation analogue; elle est toutefois plus délicate. La solution concentrée de sulfate de cuivre montre un faible cône lumineux. A la suite de la dilution, le cône s'accuse davantage, et quand la dilution est devenue telle que la solution ne paraît presque plus bleue, le cône se marque cependant et tranche par sa couleur bleu clair, semblable à l'hydrate de cuivre, sur le liquide moins coloré.

En vue d'étendre ces observations, j'ai traité alors les solutions des chlorures des autres métaux cités (hormis le plomb) par leurs hydrates correspondants, bien que ces chlorures ne passent pas pour donner des composés basiques solubles, et j'ai examiné les liquides à la lumière. Le résultat est resté incertain, probablement nul, pour les chlorures de cuivre, de nickel, de cobalt, mais les chlorures de zinc, de cadmium, de mercure ont montré alors un cône lumineux intense. L'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique faisait disparaître le cône.

Il est donc démontré que des solutions limpides dans les conditions ordinaires d'éclairage apparaissent *troublées* dans un éclairage linéaire intense, par suite de la modification physique et chimique de la solution. Ce fait peut servir à découvrir des solutions imparfaites là où on ne les soupçonnait pas. Ainsi, on sait que le chlorure ferrique donne avec l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique une solution parfaite, de couleur *jaune clair*. Si on ajoute de l'eau, la solution brunit malgré la dilution, car elle devient colloïdale, comme on vient de le dire; mais si, au lieu d'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique, la solution brunit également, et alors elle irradie aussi la lumière. La solution du chlorure ferrique dans l'acide

chlorhydrique pur n'est donc pas parfaite (*); elle se comporte comme une solution colloïdale.

Solutions colloïdales proprement dites..

On l'a rappelé plus haut, Picton et Linder ont déjà examiné un certain nombre de solutions colloïdales dans un *éclairage linéaire* puissant, savoir : les sulfures d'arsenic et d'antimoine, les hydrates d'alumine, de chrome, de fer, les acides silicique et molybdique, les solutions de cellulose, d'amidon, de rouge Congo, d'hémoglobine et de rouge Magdala. Ils ont observé que chacune de ces matières donnait un cône lumineux prononcé pendant l'*éclairage linéaire*.

J'ai examiné, de mon côté, des solutions étendues, bien limpides, de substances dont le caractère *colloidal* ne fait pas de doute, savoir : des solutions aqueuses de gélatine, de gomme arabique, de dextrine; des solutions de diverses résines ou laques dans l'alcool (colophane, baume de Canada, mastic, gomme laque); des solutions de savon de soude, reposées depuis plus de deux ans, et des solutions étendues de silicates alcalins (**); en outre, des solutions de bleu de Williamson, de bleu de Prusse, de bleu de phényle (bleu BBS). Toutes ces solutions ont donné un cône de lumière intense, généralement blanc. Le bleu de Williamson donne cependant un cône *bleuâtre*, quand sa solution est concentrée, et qui devient d'un *très beau violet* à la suite de la dilution. On n'a toutefois pas affaire à un phénomène de fluorescence, car le cône persiste quand la lumière traverse un milieu jaune, de manière à perdre ses ondes les plus réfrangibles; seulement la couleur du cône devient alors *vertâtre*.

Les observations de Picton et de Lindner se confirment donc. Cependant, il s'agit de s'assurer, autant que possible, si la diffusion de la lumière a pour cause l'*imperfection* des solutions ou si elle est

(*) Ceci est à rapprocher du fait de l'insolubilité de AlCl_3 dans l'acide chlorhydrique saturé à froid.

• (**) Les savons sont dissociés par l'eau en base et en solution (colloïdale) d'acides gras; voir *Zeitschrift für phys. Chemie*, t. XXVII, p. 552, 1899. Quant aux silicates alcalins, on sait depuis longtemps, par les travaux de Kohlrausch, qu'ils sont complètement dissociés sitôt que la proportion de l'eau dépasse environ 150 fois celle du silicate.

plutôt une conséquence de la *grandeur* des molécules des corps solubles. Or il existe des substances qui se comportent comme des colloïdes vis-à-vis d'un dissolvant donné et comme des corps solubles vis-à-vis d'un autre ; il est donc intéressant de vérifier si la diffusion de la lumière se modifie avec la nature du dissolvant. Dans l'affirmative, on peut être porté à regarder l'*état colloïdal* comme la cause principale de la diffusion ; la conclusion serait certaine s'il était prouvé que la grandeur des molécules est véritablement la même dans les deux dissolvants. C'est pour prévenir autant que possible une objection de ce côté qu'il a été fait usage d'abord des substances suivantes :

La *fuchsine* est soluble dans l'eau et dans l'alcool, bien qu'à des degrés inégaux. On peut faire deux solutions ayant la même intensité de couleur, quoique la solution alcoolique soit toujours de nuance un peu plus pourpre. La différence est cependant si faible qu'il ne paraît guère possible d'en attribuer la cause à une inégalité dans la grandeur des molécules de fuchsine dans les deux liquides. Eh bien, la solution aqueuse provoque une diffusion intense de la lumière, tandis que la solution alcoolique ne produit pas un cône lumineux plus fort que l'alcool lui-même.

La *résuvine* (*brun de phényle*) se dissout aussi dans l'eau et dans l'alcool ; les deux solutions ont la même nuance quand elles sont également diluées. Ici encore la solution aqueuse provoque une diffusion prononcée, tandis que l'autre se comporte, dans la lumière, comme l'alcool lui-même.

L'effet est évident quand la dilution est poussée assez loin ; des solutions plus concentrées sont trop opaques pour permettre de saisir avec facilité une différence. L'état colloidal de la solution *aqueuse* de vésuvine est démontré d'ailleurs par ce fait que la matière est précipitée de sa solution, comme tous les colloïdes, par addition d'un sel.

Le *tanin* est soluble dans l'eau et dans l'acide acétique. D'après Paterno (*), la solution aqueuse serait colloïdale, car son point de congélation n'est pas abaissé dans la mesure voulue par la loi de Raoult pour une solution véritable.

(*) *Zeitschrift fur phys. Chemie*, t. IV, p. 437.

La solution acétique, au contraire, présente un abaissement normal du point de congélation tel qu'on peut le calculer en partant de la formule $C_{14}H_{12}O_{10}$. Les propriétés colloïdes des corps ne se révèlent donc pas dans tous leurs dissolvants. L'examen des solutions dans la lumière linéaire conduit à la même conclusion.

La solution de tanin dans l'eau, déjà faiblement trouble, quoi qu'on fasse, à la lumière du jour, provoque la formation d'un cône lumineux intense dans la lumière électrique. La solution acétique, d'autre part, d'aspect déjà plus limpide par elle-même, donne néanmoins lieu à un cône lumineux, mais celui-ci bien moins opaque que le précédent.

On est très probablement en présence ici d'un double phénomène d'illumination. En effet, le cône lumineux, un peu bleuâtre, produit par la solution acétique, s'éteignait en grande partie à la suite de l'interposition d'un écran jaune; la solution était donc douée de fluorescence. Quoi qu'il en soit de cette complication, la transparence plus grande de la solution acétique ne m'a pas paru douteuse.

J'ai essayé enfin si le *savon de soude*, qui n'est qu'imparfaitement soluble dans l'eau (voir plus haut), ne donnerait pas une solution sans diffusion avec un mélange d'alcool et d'éther. On sait, en effet, que les acides gras supérieurs, insolubles dans l'eau, se dissolvent bien dans l'alcool et l'éther. Le résultat de l'examen est aussi d'apparence indécise, parce que les solutions alcooliques éthérées de savon, bien limpides d'ailleurs, ont présenté une forte et belle fluorescence bleue dans la lumière électrique. A l'aide d'un écran jaune, on la supprimait entièrement et l'on ne voyait plus que le cône dû à la réflexion *particulaire* de la lumière, cône qui n'a pas paru plus marqué que celui donné par le dissolvant seul.

Conclusion.

Il résulte des faits précédents que les solutions qui, à la lumière du jour, ne se distinguent pas les unes des autres sous le rapport de la limpidité, forment néanmoins deux classes qui se marquent nettement dans une lumière linéaire intense. La première classe comprend les *solutions optiquement vides* quand elles sont dans leur état normal, et la seconde, les solutions incomplètement transparentes.

Les premières représentent nécessairement un milieu transparent parfaitement homogène. Cette condition *physique* est sans doute subordonnée à une *homogénéité chimique moléculaire* également parfaite. S'il en est ainsi, on doit regarder ces solutions comme une *interabsorption* du corps soluble et du dissolvant, et non comme un mélange intime de substances ayant conservé, jusqu'à un certain point, leur caractère propre. L'éther lumineux devra posséder, à la vérité, une densité plus grande dans les solutions parfaites que dans le vide, mais on ne peut admettre qu'il se condense inégalement dans le corps même de la solution, sinon tous les points de la solution ne seraient pas doués du même potentiel.

On remarquera que les solutions *optiquement vides* sont des électrolytes, sans que cependant la réciproque soit vraie : beaucoup d'électrolytes manquent de transparence parfaite. D'une manière générale aussi, les solutions *non électrolytes* ne sont pas optiquement vides.

On admet aujourd'hui que les *électrolytes* sont constitués d'une façon particulière : le dissolvant opérerait déjà la division de la molécule chimique en fragments (*ions*), portant chacun une charge d'électricité, et le courant électrique n'effectuerait que l'orientation et la *décharge* des ions, de manière à permettre à la matière de prendre l'état *neutre* sous lequel nous la connaissons.

Si l'on accepte cette hypothèse, on devra regarder la présence des *ions libres* dans le dissolvant comme ne déterminant pas une condensation inégale de l'éther au point d'altérer la transparence du liquide. En réalité, les forces électrostatiques elles-mêmes produiront une distribution homogène des ions dans le liquide, de sorte que l'ionisation exercera, tout au plus, une influence sur l'indice de réfraction de la lumière, mais non sur la transparence proprement dite.

Les solutions de la seconde classe se comportent le plus souvent d'une manière différente. On observera que si elles dérivent d'un sel formant un électrolyte par sa dissolution dans l'eau, celui-ci a toujours pour base un métal dont l'oxyde (ou l'hydrate) est insoluble dans l'eau, par exemple le sulfate de cuivre ou le sulfate d'aluminium. Ensuite, la diffusion de la lumière, ou le défaut de transparence, n'apparaît qu'après une dilution suffisante de la solution. Or, on sait que les sels des métaux lourds subissent de la part du

dissolvant, avec plus ou moins de facilité, selon l'espèce, une *dissociation hydrolytique* qui a pour effet de mettre en liberté une partie de la base sous forme d'hydrate, l'eau se substituant par sa masse à l'action chimique de l'acide devenu nécessairement libre par la même circonstance. On peut donc dire ici que la dissociation hydrolytique, contrairement à la dissociation électrolytique, se révèle dans la lumière linéaire; l'hydrate du métal, bien que tenu encore en solution, a néanmoins repris suffisamment d'*individualité* pour que l'homogénéité de la solution soit rompue et pour que la lumière incidente subisse une réflexion *particulaire*.

Quand les solutions de la seconde classe sont vraiment *non électrolytes*, c'est-à-dire *colloïdales*, elles produisent la diffusion de la lumière, quel que soit l'état de la concentration. Elles ne sont donc jamais des milieux complètement homogènes. Les essais qui ont été faits pour connaître la *grandeur moléculaire* des colloïdes ont fait voir que ceux-ci sont toujours des *complexes moléculaires* plus ou moins grands qui ne sont pas en combinaison intime avec le dissolvant. Le faible abaissement du point de congélation d'une solution colloïdale, ou, fait du même ordre, la faible élévation du point d'ébullition, en fournissent une preuve suffisante. La lumière peut donc se réfléchir sur ces molécules, comme sur des particules en suspension, et produire un éclairage latéral du liquide. On conçoit, d'autre part, que des corps dont la molécule est compliquée plutôt par le nombre des atomes intégrants que par l'association de molécules relativement simples par elles-mêmes, pourront se comporter comme des matières colloïdales vis-à-vis de la lumière. C'est sans doute à cette circonstance qu'il faut attribuer l'illumination de la plupart des corps organiques. Néanmoins, la cause de cette illumination résidant dans une complication atomique plutôt que moléculaire, il pourra se manifester des phénomènes particuliers, les phénomènes de fluorescence, qui s'observent, ainsi que je m'en suis assuré, avec nombre de substances organiques liquides, même en dehors de toute solution.

•

Remarques sur une note récente de M. Pérnter, concernant la couleur bleue du ciel.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique* [Classe des sciences], n° 6, pp. 441-446, 1899.)

Je me suis permis d'exprimer sur l'origine du *bleu du ciel* une opinion différente de celle qui est généralement admise (*) : au lieu de regarder cette couleur comme produite par un trouble particulier de notre atmosphère, j'ai cru pouvoir la rattacher au fait bien constaté de la coloration des composants oxygénés de l'air. J'avais, au surplus, appuyé mon opinion sur une observation nouvelle : en éteignant le bleu du ciel par sa couleur complémentaire, j'avais constaté que le degré de polarisation de la lumière du ciel n'était pas diminué d'une manière sensible. On pouvait donc conclure à l'indépendance de la couleur bleue et de la polarisation ; en d'autres termes, la lumière bleue ne devait plus être regardée comme résultant nécessairement du jeu de la lumière solaire dans un milieu trouble, ainsi que l'avaient admis Clausius et, finalement, J. W. Strutt. Dans ma pensée, le trouble suspendu dans l'atmosphère devait avoir pour effet principal de *diffuser* la lumière, c'est-à-dire de produire l'*illumination* du firmament et non de le colorer ; la couleur devait être propre à l'air.

Cette conclusion n'a pas eu la chance heureuse de plaire à M. le Prof^r J. M. Pérnter, de Vienne, dont j'avais cité un article sur le sujet qui nous occupe.

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXV, pp. 504-518, 1898.

Dans une note insérée dans le *Bulletin de l'Académie de Vienne* (4 mai 1899), ce physicien s'élève contre ma pensée d'attribuer un rôle efficace aux substances bleues de l'atmosphère, dans le phénomène de la coloration du ciel; il prétend même que l'observation rappelée ci-dessus prouve précisément le contraire de ce que j'ai cru, c'est-à-dire qu'elle vient plutôt à l'appui de la théorie jusqu'à présent admise sur l'origine du bleu du ciel.

Je crois de mon devoir de ne pas laisser s'accréditer l'argumentation spacieuse de mon contradicteur et de montrer que le point de vue auquel je me suis placé n'est pas aussi faux qu'il le croit. Je demande donc la permission de détacher d'un travail en exécution sur les milieux troubles quelques faits en réponse aux observations qui me sont faites. Le détail de ces faits suivra aussitôt que mes expériences seront terminées.

* * *

M. Pernter a répété mon expérience sur l'indépendance de la polarisation du ciel et de sa couleur bleue. Il l'a reconnue *exacte*; notre différend se borne donc aux conclusions à tirer du fait désormais acquis.

M. Pernter s'est demandé si la lumière bleuâtre d'un trouble artificiel se comporte comme le bleu du ciel. Il a donc vérifié si l'interposition de la couleur complémentaire entre le polariscope et le trouble éclairé par de la lumière blanche, ou même bleue, verte ou rouge, a une influence sur la polarisation de la lumière réfléchie. Le résultat ayant été négatif, M. Pernter dit que mon expérience n'a pas de portée, ou, si elle prouve quelque chose, c'est précisément que le bleu du ciel est dû au trouble de l'atmosphère, car la lumière du ciel se comporte comme celle que renvoie un milieu trouble (*).

(*) En note, au bas de la page, M. Pernter me reproche d'avoir fait une *formidable confusion* (*gewaltiges Missverständnis*) de la théorie de Clausius et de celle de Strutt (lord Rayleigh), parce que j'avais dit que l'une et l'autre conduisaient à la même conclusion relativement à l'état de polarisation de la lumière bleue du ciel. Cette accusation, aussi gratuite que peu courtoise, ne demande pas de réponse, mais je tiens à déclarer que je ne suivrai pas mon contradicteur sur le terrain où il paraît vouloir m'entraîner : la question qui nous occupe sera résolue par des faits et non par des personnalités. Il est curieux, toutefois, de remarquer que

A cela je répondrai que le bleu engendré à la surface du trouble artificiel le plus fin n'est qu'une lueur, une opalescence, relativement au bleu du ciel. En supprimant cette lueur par sa couleur complémentaire, on n'efface qu'une partie négligeable de la lumière réfléchie et, naturellement, de la polarisation. D'autre part, la couleur complémentaire du bleu laisse passer nécessairement les autres couleurs, notamment le rouge, et ne change rien à leur polarisation quand elle existe; il n'était pas besoin d'une expérience pour le reconnaître.

M. Pernier oppose ensuite à ma proposition sur l'origine du bleu du ciel, les considérations suivantes : « Si l'air, dit-il, était un corps transparent bleu, il faudrait que toute lumière fût d'autant plus bleue qu'elle aurait traversé des couches plus épaisses. Mais nous savons, au contraire, que l'intensité des rayons bleus et violets est d'autant plus grande que l'on s'élève plus haut dans l'atmosphère... Si le bleu était la couleur propre de l'air, le soleil, la lune et les étoiles devraient être d'autant plus bleus qu'ils se trouvent plus rapprochés de l'horizon de l'observateur. »

Tout cela est parfaitement vrai dans l'hypothèse d'une atmosphère *non trouble*, à transparence parfaite, mais faux dans la réalité des choses. Il est surprenant que M. Pernter, qui ne veut d'autre origine pour le bleu du ciel que le *trouble* de l'air, ne tient tout à coup plus compte de ce trouble. J'ai en cours d'exécution des expériences sur le pouvoir absorbant des milieux troubles pour les diverses radiations; j'en détache ceci : Une couche d'eau trouble, contenant 0^{gr}125 de gomme laque blanche par litre, arrête totalement les rayons ultraviolets de l'arc électrique quand son épaisseur dépasse seulement quelques millimètres; sous quelques centimètres, elle ne laisse plus passer le violet, et le bleu n'est plus visible à travers une couche d'environ 20 centimètres.

Il résulte nécessairement de ces faits que la lumière du soleil doit contenir d'autant moins de bleu, de violet, qu'elle a passé par une

M. Pernter, page 6 de son article, reconnaît que la théorie de Rayleigh conduit à la polarisation de toutes les couleurs. Alors elle se rencontre avec celle de Clausius sous ce rapport... C'est bien ce que j'ai voulu constater quand j'ai dit que *le désaccord entre Clausius et Strutt n'a pas d'importance pour le sujet qui nous occupe.*

couche d'air trouble plus épaisse. A l'horizon, sa lumière pourra même être entièrement privée de bleu, et elle sera jaune ou orange, comme on le voit journellement. L'objection de M. Pernter se retourne donc entièrement contre lui et elle devient un puissant appui pour ma manière de voir. Pour faire valoir sans conteste son opinion, M. Pernter devrait démontrer d'abord que l'atmosphère est véritablement *incolore par elle-même* et remettre en question ce que nous savons des propriétés optiques de l'oxygène, de l'ozone, de l'eau et du peroxyde d'hydrogène.

Pour terminer, il me sera permis de faire remarquer que si l'on tient à comparer l'atmosphère avec un milieu trouble, sous le rapport des phénomènes de coloration, il faut, de toute nécessité, ne pas perdre de vue qu'un milieu trouble n'est bleuâtre que par réflexion et toujours jaune, orangé ou rouge par transparence. Cela étant, notre atmosphère, qui reçoit son éclairage du soleil, devrait donc paraître bleuâtre seulement à un observateur *placé en dehors d'elle*, qui recevrait la lumière solaire réfléchie par le trouble; pour tout autre, situé dans l'atmosphère, la coloration serait jaunâtre, car la partie de la lumière transmise l'emporte toujours de beaucoup sur celle de la lumière réfléchie intérieurement (*). La preuve, fournie par l'expérience, réside dans le fait que la lumière bleuâtre réfléchie par un milieu trouble est éteinte par quelques centimètres seulement du même trouble.

On le voit, ces déductions ne concordent pas avec ce que nous voyons dans la nature; il faut donc, loin de chercher à expliquer les phénomènes de coloration du ciel exclusivement par le jeu de la lumière dans les milieux troubles, introduire un facteur auxiliaire : celui de la couleur propre du milieu. La sensation produite sur notre œil par l'ensemble de la couleur due à *l'absorption* et des couleurs provenant du *trouble*, dépendra de l'intensité relative des unes et des autres. L'examen de la manière dont se comportent alors les diverses couleurs, en tenant compte de l'intensité lumineuse de chacune d'elles, fera l'objet d'une étude complémentaire spéciale.

(*) On trouvera, dans la relation complète de mes expériences, les mesures que j'ai exécutées sur ce point.

Sur l'illumination de quelques verres.

(*Bulletin de l'Academie royale de Belgique* [Classe des sciences], n° 12, pp. 1014-1027, 1900.)

J'ai constaté, il y a déjà quelque temps (*), qu'un éclairage intense décèle, dans un liquide, non seulement les particules microscopiques qui composent les solutions colloïdales, mais encore les particules que le microscope est impuissant à faire voir. Par exemple, quand on dirige un faisceau parallèle de rayons lumineux intenses dans une solution d'un sel pouvant fournir, par hydrolyse, un hydrate insoluble dans l'eau, le faisceau lumineux se marque à travers le liquide et prend une couleur en rapport avec la couleur propre à l'hydrate dégagé. C'est ainsi que dans une solution de chlorure de chrome basique, qui est de couleur violacée sous faible épaisseur, le faisceau lumineux prend la teinte verdâtre de l'*hydrate de chrome*. Les solutions *optiquement vides* ne peuvent être préparées qu'à l'aide de sels dont les bases, aussi bien que les acides, sont véritablement solubles dans l'eau.

Ce résultat ne concorde pas avec les conclusions que lord Rayleigh a tirées de son étude théorique de la réflexion de la lumière sur de petites particules. La lumière réfléchie doit être *bleuâtre*, d'après cet auteur, quand les dimensions des particules sont moindres que celles des ondes lumineuses; mais il est à noter que nous ne possédons pas de renseignements sur les dimensions des particules en suspension

(*) *Bulletin de l'Academie royale de Belgique* (Classe des sciences), nos 3-4, pp. 174-300, 1899.

dans l'eau et que, d'autre part, les calculs de lord Rayleigh supposent une matière sans couleur propre.

Un faisceau de lumière intense est, en somme, un instrument d'investigation qui peut être très utile dans certaines questions où les procédés ordinaires sont en défaut.

Parmi celles-ci se trouvent, en première ligne peut-être, les questions encore douteuses relatives à la coloration de certains verres. On sait, par exemple, que les phénomènes de coloration des verres ne peuvent pas toujours être ramenés à une simple dissolution d'une matière colorante. La couleur n'apparaît parfois, en effet, que dans des conditions déterminées de *recuit* des produits fabriqués.

Je me suis proposé de vérifier dans quelle mesure un faisceau de lumière peut faire entrevoir la solution du problème. L'objet de cette note n'est donc pas de traiter d'une manière générale la question, si compliquée, de la coloration des verres, mais de toucher seulement le cas spécial où la lumière peut servir de moyen d'investigation.

* *

Verre rubis.

Le *verre rubis*, ou *verre à l'or*, est préparé, comme on sait, en mêlant aux matières devant former le *verre*, ou mieux le *cristal*, quelques dix-millièmes, en poids, de chlorure d'or. La fusion, qui doit avoir lieu à haute température, donne d'abord une masse vitreuse incolore quand elle est refroidie. Ce n'est qu'à la suite d'un *recuit* à une température déterminée, que le verre se colore en rouge rubis. Il garde cette couleur si le recuit n'est pas prolongé, sinon il devient de plus en plus bleuâtre, puis brun, et se remplit, finalement, de points d'or métallique.

On comprend qu'il est très difficile, sinon impossible, de déterminer, par voie chimique, l'état dans lequel se trouve l'or dans le verre et de s'assurer si les changements de couleur correspondent à des états différents. On ne peut faire que des suppositions, savoir : le verre incolore renfermerait l'or à l'état de silicate (H. Rose, 1847), mais ce silicate se décomposerait, pendant le recuit, en oxyde auroux (Au_2O) qui causerait la coloration ; dans le cas d'un recuit trop pro-

longé, l'oxyde aureux se réduirait et alors apparaîtraient les tons bleus, puis bruns, et enfin l'opacité.

Toutefois, les sels d'or connus se décomposant tous à une température inférieure à la fusion du verre, ces suppositions manquent de base. On a préféré admettre que l'or se trouvait à l'état élémentaire dans le verre rouge, parce qu'on avait appris que l'or excessivement divisé, tel qu'il apparaît dans la réduction lente du chlorure par le phosphore (Faraday, 1857; Müller, 1871; Ebelt, 1874), ou par pulvérisation sous l'eau par l'arc électrique (Bredig), colorait l'eau en rouge violacé. On n'expliquait pas, cependant, pourquoi le verre était incolore à l'état fondu et ne se colorait que par le recuit.

Voyons, à présent, comment le verre à l'or laisse passer un faisceau lumineux produit par un arc électrique de 110 volts dans la lanterne de Duboscq.

Les essais ont été faits sur de petits cylindres de 0^m10 de long et 0^m05 de diamètre, que je dois à l'obligeance de M. le Dr A. Lecrenier, chef de fabrication à la Cristallerie du Val-Saint-Lambert. L'un d'eux n'était pas recuit, il était donc incolore; les autres, au nombre de quatre, reproduisaient les divers types de couleurs caractéristiques, depuis le *rose* jusqu'au *brun*, en passant par le *rubis* et le *bleu-pourpre*.

Le cylindre *incolore* laissait passer le faisceau lumineux sans produire d'autre illumination que celle des petites bulles d'air que le cristal renfermait encore. Le cylindre *rose* accusait, au contraire, une trace estompée; dans le cylindre *rubis*, celle-ci était à son complet développement et rappelait alors les traces que donnent, dans les mêmes conditions, les solutions de sels non optiquement vides, ou les solutions colloïdales. En plaçant le cylindre de façon que le faisceau lumineux fût tangent à la surface intérieure, c'est-à-dire de façon qu'il ne fût plus couvert de la matière rouge, on constatait aisément qu'il avait une couleur propre. Il n'était pas *rouge*, comme on aurait pu le penser, mais *jaune d'or*, et donnait à croire que la lumière se trouvait effectivement réfléchie par de petites particules d'or. Ce phénomène était de plus en plus accusé dans les autres cylindres. Qu'il ne s'agissait pas ici d'un phénomène de fluorescence, c'est ce qu'il a été facile de constater en interposant, entre le cylindre de verre et la source lumineuse, des écrans colorés. L'intensité de la trace lumineuse, ainsi que sa couleur, se sont montrées absolument indépendantes de la longueur d'onde de la lumière incidente.

On le voit donc, le faisceau lumineux engendre dans le verre rubis une illumination dont la couleur est en rapport avec celle de l'or ; il met, en somme, cet or en évidence, comme, dans une solution de chlorure de chrome basique, il dévoile l'hydrate de chrome, vert-gris, invisible dans d'autres circonstances.

Si l'on atténue la puissance lumineuse du faisceau en interposant des piles de lames de verre foncé, neutre, tel qu'on l'emploie pour la fabrication des *tunettes conserves*, on constate que l'extinction du faisceau lumineux dans le cristal à l'or n'a pas lieu, dans chaque cylindre coloré, pour le même degré d'atténuation de la lumière. Pour éteindre le faisceau dans le cylindre bleuâtre, il fallait onze à douze lames (une observation précise n'est pas possible), tandis que le cylindre rouge en exigeait huit à neuf et le cylindre rose seulement trois. Une détermination empirique, à l'aide du photomètre Bunsen, du pouvoir absorbant de chacune de ces piles de lame donné les relations suivantes :

Si la lumière de la lanterne vaut	100
La lumière ayant passé par 3 lames sera . . .	45
— — 8 à 9 — : 44 à 41	
— — 41 à 42 — : 8 à 7	

On le voit donc, le trouble des cylindres de cristal demande un éclairage de plus en plus intense, pour devenir visible, à mesure que le *recuit* a moins duré. Ceci n'a rien que de très naturel ; je n'aurais certes pas mentionné le fait s'il n'était de nature à suggérer l'idée d'une conséquence qui peut avoir une certaine portée.

Puisque, pour une intensité donnée d'éclairage, il y a un degré de coloration du cristal pour lequel la trace lumineuse ne se marque pas, on peut se demander si le cristal à l'or, incolore, non recuit, ne laisserait pas voir une trace lumineuse dans un rayon *extrêmement* intense. Plus généralement encore, on peut se demander si les milieux dits *optiquement vides*, qu'il s'agisse de corps solides, de liquides ou de gaz, ne sont pas *vides* seulement par suite d'une circonstance accidentelle et si, à la limite, la lumière ne se réfléchirait pas sur les molécules elles-mêmes, avec une facilité d'autant plus grande, bien entendu, que les molécules seraient plus grosses. Dans ces conditions, il ne serait plus possible de distinguer optiquement, c'est-à-dire par la réflexion de la lumière, un milieu contenant des molécules d'un autre contenant des particules : les dimensions des

unes et des autres formant, selon toute apparence, une progression continue.

La portée de cette remarque atteint l'explication qu'on a donnée de l'*illumination du ciel*. Elle fait disparaître une des difficultés du problème.

L'*illumination du ciel* prouve, incontestablement, que notre atmosphère n'est pas optiquement vide; mais quelle est la nature de son *trouble*? Voilà la question embarrassante. Il n'est, en effet, pas admissible que des particules *solides* troublent l'air jusqu'aux plus hautes régions. La présence de l'eau dans l'air ne fournit pas non plus une réponse sans objection possible; car, de deux choses l'une: ou l'eau est *vaporisée* et alors elle doit être optiquement vide comme un gaz, ou elle est à l'état de brouillard et alors on ne comprend pas pourquoi le ciel est illuminé au-dessus des nuages. On a proposé, à la vérité, d'admettre un état intermédiaire, celui de *nuage naissant* (Tyndall), mais on ne s'explique pas comment il se fait que partout dans l'atmosphère ce nuage naîsse continuellement avec la même intensité, quels que soient les événements physiques et météorologiques qui se déroulent. Mais si vraiment l'intensité de la lumière supplée l'insuffisance des dimensions des particules dans la réalisation d'une réflexion latérale ou d'une illumination, il n'est pas impossible que la lumière du soleil, au degré d'intensité qu'elle doit avoir au moment où elle pénètre dans l'atmosphère, c'est-à-dire au moment où elle n'a encore subi aucune atténuation du chef des milieux absorbants, puisse être réfléchie par les molécules des gaz raréfiés des couches supérieures de l'atmosphère et causer ainsi l'*illumination du jour*.

Ce n'est toutefois pas le moment de traiter en détail cette question spéciale, d'autant qu'il est temps de revenir au sujet véritable de cette note (*).

Il paraît donc que la couleur rubis est effectivement donnée au cristal par de l'or libre, et que les tons plus bleus et finalement les tons bruns sont dus, de leur côté, à la présence de particules d'or de moins en moins fines.

(*) Voir mes notes : Sur l'origine de la couleur bleue du ciel. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e série, t. XXXVI, pp. 504-518, 1898, et *Ibid.*, t. XXIX, p. 383, 1895.)

En résumé, ces observations nous font regarder l'or comme véritablement dissous dans le cristal fondu. Si l'on fait attention que le verre ordinaire, à base de chaux, ne convient pas pour la fabrication du verre rubis, tandis que le cristal, à base de plomb, donne les meilleurs résultats, il ne sera pas inutile de rappeler la facilité avec laquelle l'or se dissout dans le plomb.

Dans le verre fondu, l'or se trouve à l'état de division extrême et sa solution est incolore, surtout quand le verre est rapidement solidifié. Le recuit, qui doit d'ailleurs être poussé jusqu'au ramollissement du verre pour être efficace, détermine le passage de la solution d'or dans laquelle les particules sont trop petites pour réfléchir la lumière, à la solution colloïdale, sans doute par suite d'une condensation des molécules du métal (*). Un phénomène semblable s'observe souvent pendant la chauffe de certaines pseudo-solutions, par exemple lors de la préparation des plaques sensibles au gélatino-bromure d'argent. Lorsque la formation du bromure d'argent a lieu au sein de la gélatine, on obtient d'abord une masse assez transparente, mais peu sensible à la lumière (**). En maintenant cette masse quelque temps à une température convenable, on voit qu'elle devient plus opaque en même temps qu'elle gagne de la sensibilité. Cette opération est la *maturatio* (*Reifen*) des plaques sensibles. On peut sans doute admettre aussi que l'or dissous dans le cristal à la faveur d'une température élevée, se condense, à la température du recuit, pour passer à l'état de solution de moins en moins parfaite et pour reprendre, à la longue, l'état métallique proprement dit.

2^e Verre rouge au cuivre et verre jaune à l'argent.

La coloration du verre par le cuivre rappelle celle du verre rubis. Comme cette dernière, elle se développe par la chauffe. Elle a une intensité beaucoup plus forte. Les verres colorés dans la profondeur

(*) Ceci était écrit lorsque a paru dans le *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* un très intéressant article de LOBRY DE BRUYN, Sur la grosseur des particules des solutions colloïdales, t. XIX, p. 250, 1900.

(**) Voir l'article de M. LOBRY DE BRUYN, Sur les solutions colloïdales. (*Recueil de chimie*, t. XIX, p. 236, 1900.)

ne contiennent que peu de cuivre, les autres ne sont colorés que dans une couche superficielle d'environ 0^{mm}1 seulement.

La coloration jaune à l'aide de l'argent ne peut guère non plus fournir des verres colorés dans la profondeur; on ne dispose que d'échantillons colorés à la surface.

Cette circonstance rend les observations à l'aide du faisceau lumineux très difficiles. Pour arriver à un résultat non douteux dans les cas de couches colorées superficiellement, il faut rendre d'abord le faisceau aussi fixe que possible, puis amener la lame de verre contre le faisceau de manière que la couche colorée lui soit tangente. Alors on constate que ni le rouge ni le jaune ne sont optiquement vides : le faisceau se marque, comme dans une solution colloïdale, en prenant une couleur propre. Dans le verre rouge coloré dans la profondeur, la trace lumineuse paraît brun mat; elle rappelle la poudre de cuivre telle qu'on l'obtient par réduction de l'oxyde à l'aide de l'hydrogène. L'opacité relative de la couche rouge des verres colorés à la surface empêche de reconnaître, avec certitude, si cette couleur est celle du cuivre divisé; mais dans le cas du verre à l'argent, on voit la trainée lumineuse d'une couleur grise, c'est-à-dire se rapprochant de celle de l'argent divisé.

En somme, ces verres se comportent aussi comme des solutions colloïdales à des degrés de condensation plus ou moins prononcés. La grande opacité de ces verres, y compris le verre rubis, est d'ailleurs aussi en rapport avec les propriétés optiques des solutions colloïdales en général. On sait qu'il suffit souvent de très petites quantités de matières à l'état colloidal pour enlever la transparence à un liquide.

3^e Autres verres, colorés ou incolores.

J'ai examiné ensuite un certain nombre de verres incolores ou colorés, d'une composition aussi variée que possible. Grâce à l'obligeance de M. le Dr Lecrenier, je disposais, en tout, de quarante échantillons différents dont la composition chimique était connue. Il est superflu d'entrer dans le détail de cette composition, parce que le résultat des observations en est indépendant dans une large mesure, comme on va le voir. Je dirai seulement que les matières colorantes étaient des silicates de fer, de chrome, de manganèse, de

cobalt, en proportions diverses, et que les verres incolores étaient ou bien incolores par suite de l'absence de silicates chromogènes, ou bien décolorés par un composé de manganèse, selon l'usage courant.

Aucun des échantillons examinés ne s'est montré optiquement vide, mais la trace du faisceau lumineux n'avait pas l'aspect qu'il prend dans un milieu colloïde. La réflexion latérale de la lumière était incomparablement plus faible et causée, visiblement, par la présence de bulles de gaz plus ou moins microscopiques, ou de particules solides étrangères au verre. Si l'on fait abstraction de cette cause de réflexion qui est d'ailleurs tout accidentelle, on reconnaît que la dissolution des silicates colorés, dans le verre, est une dissolution véritable et non une solution colloïdale. La chose s'observe le mieux avec les verres colorés en *vert-bleu* à l'aide du silicate ferreux. L'un de ces échantillons donnait si peu de réflexion latérale qu'il paraissait optiquement vide.

Les verres incolores, d'autre part, ont permis de faire une observation particulière. Les verres incolores par eux-mêmes (le cristal, comme il a été dit) font voir une légère trace *bleuâtre* quand ils sont éclairés par la lumière électrique *blanche*. Cette trace bleuâtre change de couleur si l'on interpose des milieux colorés entre la source de lumière et le verre, de façon à demeurer isochromatique avec l'écran coloré. En outre, sa lumière est polarisée dans un plan passant par la source lumineuse. Le cristal incolore se comporte donc comme un milieu trouble d'une ténuité extrême. Celui-ci renvoie aussi, comme on sait, plus facilement les ondes plus réfrangibles et paraît *bleuâtre* par réflexion, tandis que par transparence il paraît jaune, orangé ou rouge, selon son épaisseur. Les cylindres de verre dont je disposais, longs de 0^m60, étaient jaunâtres par transparence.

Tout autre est le résultat que fournissent les verres décolorés à l'aide de composés du manganèse. Ils donnent tous lieu, dans la lumière électrique, à un phénomène de *fluorescente verte* d'une grande intensité. Qu'il s'agit ici d'une fluorescence véritable et non d'un phénomène de coloration de milieux troubles, c'est ce que démontre l'interposition d'écrans colorés. Les écrans violets (violet de méthyle) ou bleus (bleu de méthyle, ou verre au cobalt) sont sans influence sur la teinte verte de la traînée fluorescente, tandis que les écrans verts (sulfate de nickel), jaunes (acide picrique), rouges (ponceau de xylidine) suppriment immédiatement la trace lumineuse verte. Cette couleur

verte provient donc bien d'une transformation des ondes lumineuses courtes de la lumière électrique (ondes du violet, etc.) en ondes du vert, plus longues : en somme, c'est la définition de la fluorescence. Il est à noter que les verres renfermant exclusivement des composés du manganèse, ou des composés du fer, ne donnent pas lieu à la fluorescence ; celle-ci n'apparaît que quand il y a association des deux composés, surtout lorsque leurs proportions relatives sont telles que les teintes qui leur sont propres se complètent dans le cas d'un éclairage ordinaire.

Je me suis assuré que des solutions de sels ferreux et de sels manganéus, mêlées de façon à donner un liquide non coloré, ne présentent absolument pas de fluorescence. Il résulte de là que la cause de la couleur des verres teintés par des combinaisons ferreuses ou manganéuses doit être essentiellement différente, malgré la similitude des teintes, de la cause de la couleur des solutions aqueuses. On conçoit alors que le pouvoir colorant d'une même quantité de fer, ou de manganèse, puisse être si différent selon qu'elle se trouve à l'état de sel quelconque dissous dans l'eau, ou à l'état de silicate dissous dans le verre. Si l'on prépare, par exemple, une solution de sulfat ferreux renfermant exactement autant de Fe, sous l'unité de volume, qu'un verre déterminé, on peut voir qu'une épaisseur de 27 millimètres de ce verre équivaut, sous le rapport de l'intensité de la couleur, à une épaisseur de 1^m30 de la solution.

L'illumination du verre à vitre a déjà été constatée par D. Brewster en 1848 (*) ; A. Lallemand (**) et Lommel (***) la signalent aussi, respectivement en 1869 et 1878. Toutefois, ces auteurs n'ont pas distingué les cas où il se produisait une illumination proprement dite, due à un troubl'e du verre, de celui où la fluorescence verte avait lieu. Les observations présentes prouvent que ce dernier phénomène est loin d'être général, et elles font voir, en outre, que celui-ci est en relation étroite avec la composition chimique du verre.

(*) *Pogg. Ann.*, t. LXXIII, p. 531.

(**) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1294.

(***) *Ann. phys.* (2), t. III, p. 443.

En résumé, un faisceau de lumière intense peut servir de moyen d'investigation dans le cas des solutions solidifiées comme dans le cas des liquides. Il permet de reconnaître avec facilité que le verre, comme l'eau, admet deux sortes de solutions bien distinctes dans une lumière d'une intensité déterminée : les solutions colloïdales et les solutions non colloïdales. Les métaux, tels que l'or, l'argent, le cuivre, donnent des solutions colloïdales dans les verres qu'ils colorent. Les silicates chromogènes, au contraire, donnent des solutions proprement dites qui ne sont troublées qu'accidentellement.

Enfin, dans le cas de l'association des silicates ferreux et manganieux, le milieu manifeste une *fluorescence particulière*.

Il y aurait lieu de vérifier si l'association d'autres silicates conduit aussi à cette propriété optique.

Sur la transparence des milieux troubles aux rayons X.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique* [Classe des sciences], n° 12, pp. 938-943, 1902.)

On sait que les milieux troubles, formés de particules si fines qu'elles ne se déposent plus par le repos, agissent d'une manière particulière sur les rayons lumineux qui les pénètrent. Ils réfléchissent ou éteignent, en très grande partie, les rayons de courte longueur d'onde, tandis qu'ils laissent entrer jusqu'à une certaine profondeur les rayons jaunes ou rouges. De tels milieux s'illuminent en blanc bleuâtre dans la région d'entrée de la lumière solaire ou de la lumière électrique, et en jaune orangé ou, finalement, en rouge, à une distance suffisamment grande de la source lumineuse. La lumière transmise par le trouble est également jaune, orangé ou rouge, suivant l'épaisseur du milieu.

L'examen photographique de la lumière qui a traversé un milieu trouble, montre que celui-ci est, pour ainsi dire, *opaque* aux rayons actiniques. On peut donc dire qu'un milieu trouble fait un partage entre les rayons des extrémités du spectre; il laisse passer les uns et non les autres.

Je me suis proposé de vérifier si les milieux troubles exercent aussi une action sur les rayons X. Le point de départ de cet essai se trouve dans cette circonstance que l'on n'est pas encore entièrement d'accord sur la nature de ces rayons. Plusieurs physiciens les regardent comme de la *lumière*, c'est-à-dire comme dus à des vibrations transversales extrêmement courtes; d'autres ont supposé qu'ils étaient le résultat de vibrations longitudinales du milieu éthéré; d'autres,

enfin, n'ont pas été éloignés de les rattacher à la conception moderne de l'électricité.

Il pouvait paraître que si ces rayons subissaient une absorption plus ou moins grande dans un milieu trouble, c'est que leur nature se rapprocherait plutôt de celle de la lumière.

Je n'ignore pas que l'on peut objecter à cette manière de voir que les rayons X n'ayant pas la propriété de se réfléchir et de se réfracter dans les conditions ordinaires, on ne doit pas s'attendre à ce qu'un milieu trouble soit un obstacle pour eux. Il y a lieu de remarquer, cependant, que la lumière ne se comporte pas toujours non plus, dans un milieu trouble, comme la théorie le demande. Un milieu tenant des particules très petites en suspension ne devrait pas laisser passer de la lumière en ligne droite (*), il devrait *diffuser* la lumière au point d'altérer les contours des objets que l'on chercherait à voir par transparence. En fait, il en est autrement; aussi a-t-on regardé les formules de l'optique comme ne s'appliquant pas aux cas où le milieu trouble est formé de particules très petites. Cela étant, il n'est pas sans raison de s'assurer si les milieux troubles très fins ne se comporteraient pas d'une manière particulière vis-à-vis des rayons X. Une autre circonstance, au surplus, justifiait la vérification dont il est question. Röntgen avait observé que les poudres des corps solides laissaient passer les rayons X, tandis que O. Zoth (**) dit qu'une poudre serait en réalité un peu moins transparente qu'un solide compact de même matière et de même épaisseur. Il se pouvait, alors, qu'en faisant usage de troubles extrêmement fins, les conditions fussent plus favorables à une observation positive.

Enfin les travaux de A. Sella et G. Majorana (***) ont montré que les rayons X sont nettement réfléchis par des lames métalliques, contrairement à ce qu'on avait annoncé d'abord.

J'ajouterais même que la solution du problème posé peut être d'une certaine utilité pour une question spéciale de la géophysique. On s'est demandé si le soleil nous envoie des rayons X et même si l'éclair en émet. La réponse a été négative. Mais on reconnaîtra que celle-ci ne peut avoir une valeur absolue que s'il est établi que l'air, qui est un milieu trouble, n'est pas un obstacle au passage des rayons X.

(*) Voir CLAUSIUS, *Annales de Poggendorff*, t. LXXIV, pp. 161-188.

(**) Wiedemann's *Annalen*, t. LVIII, pp. 344 et suiv.

(***) *Rendiconti Lincei* (5), pp. 416-418.

Voici comment j'ai cru pouvoir répondre à la question.

Quatre liquides troubles, ou solutions colloïdales, ont servi aux observations :

1^o De l'eau troublée par quelques gouttes d'une solution de mastic dans l'alcool ; elle contenait 0.0145 % de mastic :

2^o De l'eau troublée par un précipité de soufre (*) obtenu par la réaction de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique ; le liquide contenait environ 0.4 % de soufre libre et en outre une certaine quantité d'acide tétrathionique ;

3^o Une solution colloïdale d'or, obtenue par la pulvérisation de l'or sous l'eau, à l'aide de l'arc voltaïque, d'après la méthode de Bredig ; elle contenait 0^o0574 d'or par 100 centimètres cubes ;

4^o Une solution colloïdale de platine, obtenue aussi par voie électrique ; elle renfermait 0.0544 % de métal.

J'ai comparé chaque fois la transparence d'une couche d'une épaisseur donnée du milieu trouble aux rayons X, avec celle d'une égale épaisseur d'eau pure. Pour tenir compte, d'autre part, de l'opacité propre de la substance troublante, ce qui était nécessaire surtout dans le cas de l'emploi de l'or et du platine, j'ai étalé sur la paroi *de bout* de l'auge dans laquelle se trouvait l'eau pure, une quantité de matière *compacte* égale à celle qui se trouvait à l'état colloïdal dans le volume employé. A cette fin, il suffit d'évaporer un volume de solution colloïdale égal à celui qui sera en service et d'appliquer le résidu encore humide sur la face de l'auge, pour le laisser finalement se dessécher sur place. A l'aide d'un corps dur, on rétablit la compacité dans le cas de l'or, du platine et même du soufre ; pour le mastic, il suffit de laisser tomber quelques gouttes d'alcool sur la substance et d'évaporer ensuite le liquide.

Les auges étaient en verre ; elles avaient 36 centimètres de long, 6 de large et 7 de profondeur. Les parois des bouts, toutefois, n'étaient pas en verre, mais en mica, afin que les rayons X les traversassent plus facilement.

Sous cette épaisseur de 36 centimètres, les quatre liquides troubles ne laissaient passer aucun rayon actinique, ainsi qu'un essai photographique l'a prouvé.

(*) Le soufre a été choisi parce que, d'après E. Sehrwald (*Naturw. Rundschau*, t. XI, p. 503, 1896), cet élément serait assez opaque aux rayons X.

L'auge contenant le liquide trouble et l'auge *témoin* contenant l'eau pure avec le complément de substance compacte ont été placées parallèlement, l'une à côté de l'autre, entre l'ampoule qui donnait les rayons X et une lame épaisse de plomb dans laquelle se trouvait pratiquée une fenêtre. Les rayons X traversaient, de la sorte, les deux auges suivant leur axe pour passer par la fenêtre. Sur celle-ci se trouvait appliquée la plaque photographique protégée en dehors de la partie utilisée, en sus de sa couverture de papier noir, par une boîte de plomb pour la défendre contre tout effet latéral.

La longueur de l'étincelle de la bobine d'induction était de 9 centimètres. La durée de chaque essai a été de trente minutes.

Dans ces conditions, on pouvait se renseigner sur la transparence ou l'opacité des milieux troubles aux rayons X, parce que tout était égal pour le milieu à examiner aussi bien que pour celui qui devait servir d'élément de comparaison.

Le résultat peut s'exprimer en un mot : il a été *négatif* dans tous les cas. Les milieux troubles employés, bien que formés, hormis un, de substances que l'on savait être opaques aux rayons X sous une certaine épaisseur, ont laissé passer ceux-ci ni plus ni moins facilement que l'eau claire, munie d'une pellicule de substance compacte. Le trouble de mastic seul a permis de constater, peut-être, une différence de transparence, mais dans un sens opposé à celui qu'on aurait pu penser. Les trois essais qui ont été faits ont donné *une ombre un peu moins forte* sous le trouble que sous l'eau claire, comme si le milieu trouble avait été *plus transparent*. Je crois devoir mentionner le fait, puisqu'il s'est marqué, mais il se peut qu'il soit accidentel, la différence d'intensité des ombres n'ayant pas permis de se prononcer certainement.

On peut conclure de ces résultats négatifs que les rayons X ne se modifient pas dans leur passage à travers un milieu trouble; leur action sur la plaque photographique, au moins, ne diminue pas. L'explication que l'on a cru pouvoir donner de leur propriété actinique quand on a dit qu'ils se transformaient probablement en rayons actiniques dans la plaque photographique, ne peut, en aucun cas, signifier que la plaque agirait comme un milieu trouble.

Sur la limite de visibilité de la fluorescence et sur la limite supérieure du poids absolu des atomes.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique* [Classe des sciences], n° 5, pp. 201-211, 1905.)

La question du poids absolu des atomes, et plus généralement celle des dimensions des molécules, ont fait fréquemment l'objet de recherches, tant théoriques que pratiques.

Clausius, Maxwell et William Thomson se sont basés, dans leurs calculs, principalement sur la théorie cinétique des gaz. On sait qu'ils sont arrivés à des nombres qui étonnent par leur petitesse : ainsi, pour ne citer qu'un cas, les molécules d'air ont été trouvées si petites que 1 centimètre cube d'air pourrait en renfermer, dans les conditions normales de température et de pression, environ 1,5 pentillions ou $1,5 \times 10^{-18}$.

Notre savant confrère De Heen est arrivé à un résultat du même ordre (*) par l'étude des phénomènes capillaires.

On connaît aussi les conclusions qui ont été tirées de l'extrême divisibilité de la matière quant à la limite supérieure du poids absolu des atomes. Kirchhoff et Bunsen ont constaté, il y a déjà longtemps, que l'analyse spectrale révèle encore la trois-millionième partie de 1 milligramme de *sel marin*.

D'après Berthelot, l'odorat percevrait encore la présence d'un cent-milliardième de gramme d'*iodoforme* et un cent mille-milliardième de *musc*. Cette divisibilité extraordinaire de la matière témoigne nécessairement de la petitesse des molécules.

(*) *Société scientifique de Bruxelles*, 1880.

J. Annaheim (*) s'est même basé sur cette divisibilité pour calculer une limite supérieure du poids absolu de l'atome d'hydrogène. Reprenant une observation déjà faite par A.-W. Hofmann sur la puissance de coloration de la *fuchsine*, il prépara une solution qui renfermait seulement 0⁰000007 de ce corps par centimètre cube. Cette solution est encore assez colorée pour que l'on reconnaissse, avec certitude, sa couleur en examinant une seule goutte (55 gouttes par centimètre cube), surtout si l'on agit par comparaison avec des gouttes d'eau pure. Il en résulte que l'œil constate encore la présence de 0⁰000 000 02 de fuchsine. Or, si l'on admet au moins la présence d'une seule molécule de fuchsine dans une goutte du liquide, il en résulte que le poids absolu de l'atome d'hydrogène ne peut dépasser le quotient du poids des deux cent-millionnièmes de gramme de fuchsine par le poids moléculaire de la fuchsine.

Or



donc :

$$\frac{0,000\,000\,02}{337.5} = 0^{\circ}000\,000\,000\,059.$$

Les observations que je désire faire connaître par ces lignes conduisent à un résultat qui s'écarte beaucoup de ce dernier; elles prouvent que le poids des atomes est, sans doute, considérablement plus petit, et cependant il ne s'agira encore ici que de l'indication d'une *limite supérieure*.

* * *

On sait qu'en faisant passer à travers les liquides, ou les solides, un puissant rayon lumineux, la trace de ce rayon s'accuse d'une manière si constante, quelle que soit la nature des corps, que certains physiciens, surtout J.-L. Soret, ont douté de la possibilité de préparer un liquide absolument pur, c'est-à-dire *optiquement vide*, et que d'autres, notamment A. Lallemand, ont regardé l'*illumination* ou la *luminescence* des liquides et des solides comme une propriété de ces états d'agrégation de la matière.

(*) *Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft*, t. IX, p. 1434, 1876.

Je suis parvenu, par divers procédés, à préparer de l'eau optiquement vide (*). Il est donc prouvé que la luminescence des liquides et des solides est un phénomène accidentel, dû à la présence de particules hétérogènes, ou étrangères au milieu.

A la suite de cette constatation, il était tout indiqué de se servir d'un rayon lumineux comme d'un instrument puissant d'investigation dans l'étude des solutions liquides et des solutions solides. J'ai donc entrepris l'examen de la diffusion de la lumière dans les solutions en général (**) et dans certains verres colorés, en particulier dans le verre coloré à l'or (verre rubis (***)). J'ai constaté alors qu'un rayon lumineux intense révélait la présence de particules que le microscope est impuissant à faire voir. C'est ainsi que j'ai constaté la présence réelle de l'*hydrate de chrome* dans la solution diluée de *chlorure chromique* et la présence réelle de l'*or* dans le verre rubis. Si je rappelle ces faits, en substance, c'est qu'ils se trouvent attribués aujourd'hui, dans la plupart des publications, à d'autres expérimentateurs, bien que les travaux de ceux-ci soient postérieurs aux miens et qu'ils ne doivent même être considérés, comme a bien voulu le faire remarquer Lobry de Bruyn (enlevé trop tôt à la science et à ses amis), que « comme une extension importante des dernières expériences de Spring (iv) ». Il est regrettable que les autres recueils scientifiques n'aient pas jugé à propos de remettre aussi les choses au point; ils auraient combattu, de la sorte, une manière de faire qui devrait rester étrangère au monde scientifique.

Dans les travaux que je viens de rappeler, j'avais émis l'opinion que les liquides laissaient d'autant mieux passer la lumière qu'ils étaient plus homogènes et formés de molécules de moindres dimensions. Dans le cas de solutions de sels de métaux, la transparence paraît même en relation étroite avec le degré de leur *ionisation*, tandis que les corps non électrolytes accusent toujours une luminescence plus ou moins prononcée et se rapprochent, à cet égard,

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique* (Classe des sciences), n° 3, p. 474, 1899.

(**) *Ibid.*, n° 4, p. 300, 1899.

(***) *Ibid.*, n° 12, p. 1014, 1900.

(iv) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*, 3^e série, t. IX, p. 460.

des *solutions colloïdales* chez lesquelles la luminescence atteint son maximum.

J'avais cru devoir conclure, alors, à une distinction catégorique entre les solutions véritables et les solutions colloïdales, les premières seules me paraissant douées d'une complète transparence. Lobry de Bruyn a repris et étendu mes expériences (*) en vue de contrôler ma conclusion. Il a examiné des liquides formés de molécules de plus en plus grosses, et ayant vu la luminescence se marquer de plus en plus, il a conclu que « les solutions véritables de substances à poids moléculaire élevé sont susceptibles de provoquer la diffraction de la lumière ». Ce résultat, ajoute-t-il, indique donc la continuité entre les solutions vraies et les pseudo-solutions. » Lobry n'a pas regardé, cependant, le problème comme définitivement résolu; la luminescence pouvant avoir une autre cause que la réflexion de la lumière sur les molécules, il a jugé de nouveaux faits nécessaires avant de se prononcer.

* * *

Si l'observation que j'apporte aujourd'hui n'est pas de nature à donner la solution définitive du problème, elle peut néanmoins y contribuer; je crois donc qu'il n'est pas inutile de la faire connaître.

J'ai essayé de déterminer le degré de dilution qu'une solution d'un corps dans de l'eau optiquement vide doit atteindre pour que la luminescence ne se produise plus, et de vérifier ensuite, à l'aide du résultat obtenu, si la luminescence peut être attribuée à une réflexion de la lumière sur les molécules du corps dissous, ainsi que l'admet Lobry de Bruyn.

Pour éviter les erreurs d'observation, il importe de faire usage de substances dont la trace lumineuse se distingue nettement par sa couleur de celle qui pourrait être imputée à l'eau elle-même, car, à la suite des manipulations auxquelles celle-ci se trouve nécessairement soumise, elle peut finir par perdre sa transparence complète. J'ai donc eu recours à des substances colorées fluorescentes, dont la

(*) *Loc. cit.*, p. 453, 4904.

couleur contrastait avec le blanc bleuâtre tel qu'il se produit avec la plupart des solutions incolores. J'ai fait usage de la *fluorescéine* et de sa voisine l'*éosine*, qui donnent, l'une et l'autre, une belle fluorescence verte. Si, à la vérité, le phénomène de la fluorescence n'est pas simplement le résultat de la réflexion latérale de la lumière incidente sur les molécules, on remarquera que ce point n'a pas d'importance pour la question pendante, attendu qu'il demeure toujours vrai qu'en l'absence de substance fluorescente en un point donné de la solution, il n'y aura plus de luminescence, et que la fluorescence, étant une propriété inhérente à des molécules d'espèce déterminée, doit nous révéler leur présence.

J'ai donc préparé, par pesée, une solution de titre connu. Par exemple, 0^{gr}0025 de fluorescéine ont été dissous dans 250 centimètres cubes d'eau optiquement vide. On a donc, de cette façon, une solution renfermant 0^{gr}000001 par centimètre cube ($0.0025 : 250 = 0.000001$). Elle montrait une belle fluorescence à la lumière du jour. En prélevant 10 centimètres cubes de cette solution et les étendant d'eau optiquement vide jusque 100 centimètres cubes, on réalise, évidemment, une solution renfermant 0^{gr}000 001 par centimètre cube. En continuant d'après la même règle, on a, à la troisième dilution, 0^{gr}00000001 de fluorescéine par centimètre cube, c'est-à-dire un cent-millionième. Pour cette dilution, la fluorescence a disparu pour l'œil dans la lumière du jour. Il est remarquable que c'est exactement au même degré de dilution que disparaît la couleur de la fuchsine, du violet d'aniline et du vert d'iode, d'après les déterminations de A. W. Hofmann. Mais un rayon de lumière électrique (110 volts et 12 ampères), concentré par un réflecteur de 12 centimètres de diamètre et un jeu de lentilles de 40 centimètres en un cône très pointu, rallume la fluorescence d'une manière intense.

En continuant alors à diluer la solution, ainsi qu'il vient d'être dit, on constate que la fluorescence cesse d'être visible *entre la dixième et la onzième dilution*. Le poids de fluorescéine contenu dans un centimètre cube de liquide à la dixième dilution est 0^{gr}00000000000001, ou un millionième de trillionième de gramme.

Ce fait nous montre que l'agent le plus puissant que nous possédois pour déceler de minimes quantités de matières fluorescentes est la lumière. Il laisse loin derrière lui les constatations faites sur la sensibilité de l'odorat à l'iodoforme et même au musc.

Il convient de tenir compte de ce que l'*intensité* de la lumière joue un rôle capital dans ces constatations. C'est ainsi qu'à la dixième dilution, la couleur verte de la fluorescéine était visible avec certitude seulement dans la région du sommet du cône lumineux, là où l'intensité était la plus forte, et non ailleurs. A la onzième dilution, il y avait doute, même par comparaison avec l'eau pure; aussi ai-je préféré ne pas me baser sur cette dernière dilution. Il est probable, néanmoins, que si j'avais disposé d'une lumière plus intense, l'observation aurait pu être conduite plus loin.

Voyons à présent ce que nous apprend le nombre que nous venons de trouver au regard du poids des atomes. Nous appliquerons ici le raisonnement d'Annaheim, cité plus haut.

On peut affirmer que, dans la région du sommet du cône lumineux, on distingue encore certainement la fluorescence sur 1 millimètre carré de surface. Si nous isolons donc là, par la pensée, un petit cube de 1 millimètre de côté, nous pourrons dire que, puisqu'il montre de la fluorescence, c'est qu'il renferme au moins une molécule de fluorescéine ($C_{20}H_{10}O_5K_2 = 408$) et que le poids de cette quantité de fluorescéine sera la millième partie de la quantité contenue dans 1 centimètre cube de solution, c'est-à-dire

$$0,000\,000\,000\,000\,000\,001;$$

or, la molécule de fluorescéine étant quatre cent huit fois plus lourde qu'un atome d'hydrogène, on aura, pour le poids de celui-ci,

$$0,000\,000\,000\,000\,000\,0025, \text{ ou } 2,5 \times 10^{-21},$$

soit donc un poids *vingt milliards de fois plus petit* que celui qui a été déduit du pouvoir colorant de la fuchsine par Annaheim, poids qui est 5×10^{-11} (voir plus haut); en effet,

$$\frac{5 \times 10^{-11}}{2,5 \times 10^{-21}} = \frac{5}{2,5 \times 10^{10}} = 20\,000\,000\,000.$$

Si l'on tient compte de ce que le résultat donné par la fluorescéine n'est non plus qu'une *limite supérieure*, peut-être même éloignée de la réalité, on conviendra que la méthode antérieure était par trop épaisse.

Comparons, à présent, notre résultat avec celui que fournit la théorie cinétique des gaz.

Le calcul a établi que 1 centimètre cube d'un gaz quelconque renferme, à 0° et sous 1 centimètre de pression, environ 1.5×10^{18} molécules (*). Or, 1 centimètre cube d'hydrogène pesant 0,0000899 dans les mêmes conditions, le poids d'une molécule sera

$$\frac{0,0000899}{1,5 \times 10^{18}} = 6,659 \times 10^{-21}.$$

Et comme la molécule d'hydrogène est formée de deux atomes, on a, pour le poids absolu de H,

$$3,45 \times 10^{-21}.$$

Ainsi que cela devrait être, cette valeur est plus petite que celle que nous venons de trouver, mais pas dans des proportions énormes ; en effet,

$$\frac{2,5 \times 10^{-21}}{3,45 \times 10^{-21}} = \frac{2,5}{3,45 \times 10^{-1}} = 7246,$$

ce qui, dans l'espèce, est peu de chose.

Pour établir notre calcul, nous avons considéré 1 millimètre cube de la solution. On objectera peut-être que si nous avions considéré une plus petite partie, nous eussions trouvé finalement un nombre plus petit pour le poids de l'atome d'hydrogène et que, en somme, le résultat est arbitraire.

Cette conclusion n'est cependant pas entièrement fondée, parce que la lueur verte, dont on cherche à déterminer le moment de l'extinction, n'est plus sensible à la limite lorsqu'on regarde une trop petite étendue de la solution. On s'en assure facilement si l'on examine la lueur verte à l'aide du microscope. Il suffit d'un faible grossissement pour que l'intensité de la lumière soit affaiblie dans le champ de l'appareil, au point de ne plus permettre de faire une

(*) Voir TRAUBE, *Phys. Chemie*, p. 98, 1904.

observation certaine. On ne perdra pas de vue, d'autre part, qu'on ne peut s'attendre à constater un contour net des lueurs visibles, comme si les molécules étaient ce que nous les imaginons. Nous pouvons seulement constater si la lumière éprouve une sorte de diffraction qu de réflexion à leur place, et rien de plus.

Malgré l'insuffisance de la méthode, il paraît cependant que le résultat obtenu rend très probable que la luminescence des solutions et, plus particulièrement, leur fluorescence se rattachent à une réflexion de la lumière sur les molécules ou sur leur enveloppe d'éther dès que leurs dimensions dépassent une certaine limite. En somme, l'opinion émise par Lobry de Bruyn paraît se confirmer.

En résumé, les observations précédentes prouvent qu'un rayon intense de lumière révèle la présence de traces de matières fluorescentes dissoutes dans un liquide optiquement vide, incomparablement mieux qu'il ne démontre l'existence des solutions colloïdales ou la présence de particules ultramicroscopiques. Si l'on admet que la luminescence des liquides est due à la réflexion de la lumière incidente sur les molécules de la matière dissoute, on arrive à calculer que la limite supérieure que l'on avait assignée au poids absolu de l'atome d'hydrogène, en se basant sur la grande divisibilité de certaines matières colorantes, doit être réduite au moins *vingt milliards de fois*. On arrive alors à une limite qui n'est plus que sept mille fois supérieure, environ, à la valeur trouvée théoriquement pour le poids de l'atome d'hydrogène et qui permet d'envisager les phénomènes de luminescence comme une conséquence directe des grandeurs moléculaires.

Sur l'origine des nuances vertes des eaux de la nature et sur l'incompatibilité des composés calciques, ferriques et humiques en leur milieu.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique* [Classe des sciences], n° 7, pp. 300-309, 1905.)

La question de la couleur des eaux de la nature est bien près d'être arrivée, aujourd'hui, à sa solution définitive : il ne reste plus que quelques parties accessoires, ou secondaires, à éclaircir, à moins que les progrès des sciences ne nous réservent des surprises et ne nous révèlent des points de vue que nous ne pouvons soupçonner à présent.

Nous désirons toucher, dans les lignes suivantes, l'une de ces parties peu connues, savoir : l'influence des sels calciques sur l'origine de la *couleur verte*, puis compléter nos recherches antérieures sur l'élimination réciproque des matières qui contribuent le plus, suivant ce que l'on pense aujourd'hui, à l'altération de la couleur bleue des eaux (*).

Il est inutile, pour l'objet que nous avons en vue, de refaire l'historique du problème de la couleur des eaux; le travail publié récemment par le baron d'Aufsess (**) contient tous les renseignements que l'on pourra désirer à cet égard. Il suffit de rappeler que l'on est d'accord, à présent, pour regarder la couleur bleue de l'eau

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXIV, pp. 578-660, 1897.

(**) *Die Farbe der Seen*. Inaugural Dissertation. Munchen, 1903. Un extrait de ce travail a paru dans les *Archives des sciences physiques et naturelles*, t. XVII, p. 486, 1904.

des lacs, etc., comme vraiment propre à l'eau, et non comme un accident résultant du jeu de la lumière solaire dans un milieu plus ou moins trouble; ensuite, que les nuances vertes, jaunes, brunes des eaux de la nature ont pour cause la présence de corps étrangers.

Pour le baron d'Aufsess, ce seraient « uniquement » des solutions de certains composés qui feraient virer la couleur de l'eau du bleu aux diverses nuances verdâtres ou brunâtres, suivant la proportion des corps dissous, tandis que la diffraction de la lumière dans le milieu trouble n'aurait pas d'importance.

Pour d'autres, les corps étrangers agiraient aussi en raison du trouble que leur présence produit dans l'eau et des phénomènes de diffraction qui en sont la conséquence nécessaire.

Que les matières dissoutes dans l'eau jouent le premier rôle par leur couleur propre, c'est ce qui est incontestable. Nous avons appelé, à diverses reprises, l'attention sur ce fait (*) et montré même qu'il peut se présenter des cas où la couleur bleue propre à l'eau se trouve non seulement altérée, mais simplement supprimée, sans que la limpidité de l'eau soit diminuée, en apparence du moins. Mais doit-on regarder, pour cela, l'effet produit par la diffraction de la lumière comme négligeable? C'est là une question à examiner attentivement.

Le baron d'Aufsess n'admet pas l'influence de la diffraction sur l'altération de la couleur bleue de l'eau, parce que, d'une part, la couleur d'un milieu trouble préparé avec de l'eau pure ne lui a pas paru semblable à la couleur d'aucune eau naturelle et que, d'autre part, on peut préparer de l'*eau verte* en dissolvant des composés calciques dans de l'eau pure et de l'*eau jaune* ou *brune* en y dissolvant des composés humiques. C'est cette dernière raison que nous avons soumise à un nouvel examen; voici comment :

* * *

On a dissous dans de l'eau pure, *nettement bleue*, sur 6 mètres d'épaisseur, de la chaux provenant de la calcination du spath d'Islande. L'eau est devenue *verte* à la suite de cette dissolution.

(*) Voir notamment Sur le rôle des composés ferriques et des matières humiques dans le phénomène de la coloration des eaux (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXXIV, pp. 378-600, 1897), et Sur la cause de l'absence de coloration de certaines eaux limpides naturelles (*Ibid.*, t. XXXVI, pp. 266-276, 1898).

Ensuite, on a traité cette eau verte par un courant d'anhydride carbonique jusqu'à formation d'une solution limpide de carbonate acide de calcium. Cette solution était d'un vert un peu moins pur que la précédente. Enfin, on a préparé une solution de sulfate de calcium pur et l'on a constaté également qu'elle était verte. Ces observations concordent donc entièrement avec celles d'Aufsess.

Cependant, des expériences antérieures (*) ayant démontré l'absence complète de couleur propre aux sels de calcium, quel qu'ait été le degré de leur concentration, on se trouvait en présence d'une contradiction. Il importait d'en connaître l'origine.

J'ai examiné alors les solutions de chaux, de carbonate acide de calcium et de sulfate de calcium dans un rayon de lumière électrique intense (**), et j'ai constaté que chacune d'elles s'illuminait fortement : le passage du rayon lumineux était marqué par une traînée estompée : *on n'avait donc pas affaire à des solutions optiquement vides*, mais à des solutions troubles.

En vue de reconnaître, si possible, la nature de ce trouble, j'ai évaporé à sec la solution de carbonate acide de calcium, dont le trouble était le plus prononcé, en prenant les précautions nécessaires pour ne pas la charger de matières étrangères. Pour cela, l'évaporation a eu lieu dans une cornue de platine qui était balayée, par aspiration à l'aide d'une trompe à eau, par un courant d'air filtré à travers une couche épaisse de coton-poudre, pour retenir toute poussière.

Le résidu de l'évaporation était absolument blanc, mais, soumis à la calcination, il a perdu sa blancheur pour la reprendre ensuite. *Il renfermait donc, très probablement, des traces de matières organiques.*

Le produit calciné a été traité par de l'acide chlorhydrique dilué : il a donné un liquide limpide en apparence, mais qui s'illuminait fortement dans un rayon de lumière électrique. Il était donc trouble en réalité, et il y a tout lieu de supposer que le trouble était dû à des *traces de silice*.

En somme, la solution calcique renfermait en suspension, à l'état

(*) Sur la diffusion de la lumière par les solutions. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* [Classe des sciences], pp. 300-315, 1899.)

(**) Sur la réalisation d'un liquide optiquement vide. (*Ibid.*, pp. 176-191, 1899.)

colloidal, des matières organiques qu'elle avait puisées peut-être dans l'air (*), et de la silice (ou des silicates) provenant sans doute des vases en verre qui avaient servi aux manipulations.

Comme les matières colloïdales se trouvent généralement retenues, agglutinées par le noir animal, j'ai filtré les solutions de sulfate et de carbonate acide de calcium sur une couche de noir animal récemment calciné, d'une vingtaine de centimètres d'épaisseur, à l'effet de contrôler le résultat précédent. Les liquides ainsi filtrés ont été versés chacun dans un tube de 6 mètres de long et comparés avec de l'eau pure, optiquement vide, qui remplissait un troisième tube. Il n'a pas été possible, cette fois, de constater la moindre différence de couleur entre les trois liquides : *les solutions calciques étaient d'un bleu aussi pur que l'eau elle-même.*

Il est donc certain que les solutions primitives renfermaient quelque matière non dissoute qui causait la *couleur verte* sans être colorée par elle-même, sinon le résidu de l'évaporation de l'eau n'eût pas été d'un blanc si absolu, et que, en outre, les composés calciques, incolores par eux-mêmes, ne sont pour rien dans l'altération du bleu de l'eau. Comme il s'agit, dans l'espèce, de substances incolores suspendues dans l'eau et retenues par la filtration, on est bien forcé de recourir à la diffraction de la lumière pour expliquer les phénomènes de coloration observés, car elle peut seule suppléer à l'absence ou au défaut de couleur propre des corps étrangers.

* * *

Le complément que je désire donner aux recherches sur l'élimination réciproque des *matières humiques* et des *composés ferriques* auxquelles j'ai fait allusion plus haut, se rapporte à l'action des composés calciques aussi bien sur les composés ferriques que sur les matières humiques.

Avant de passer aux expériences nouvelles, il n'est pas inutile de rappeler, en un mot, l'extrême pouvoir colorant de ces substances, c'est-à-dire combien faible peut être la proportion que l'eau doit en renfermer pour que sa couleur bleue soit altérée.

(*) On se rappelle que Tyndall a reconnu, il y a déjà longtemps, que la poussière à laquelle l'air doit de s'illuminer sur le passage d'un rayon de lumière était de nature organique.

Si de l'eau pure renferme seulement *un millionième d'hydrate ferrique*, elle paraît *brune* quand on la regarde à travers un tube de 6 mètres; pour un *dir-millionième* environ, elle est *verte* et sa couleur bleue ne reprend le dessus que si elle en renferme moins d'un *vingt-millionième*. Les matières humiques ont un pouvoir colorant plus grand encore, puisque la couleur bleue de l'eau n'est perceptible que si l'eau renferme moins d'un *quarante-millionième* de matières humiques.

J'ai déjà montré que si les eaux de la nature renfermaient leur fer à l'état de *composés ferriques*, aucune d'elles ne serait ni bleue ni même verte, mais elles seraient toutes plus ou moins brunâtres. S'il n'en est pas ainsi, c'est que les matières humiques réduisent, surtout sous l'influence de la lumière, les composés *ferriques* à l'état de composés *ferreux*, dont la couleur verte n'a relativement pas d'importance, et qu'elles les précipitent finalement, en formant avec eux des combinaisons insolubles.

Mais ce n'est pas là le seul procédé d'*élimination* qui s'accomplit dans l'eau; c'est ce que prouvent les expériences que voici :

Une solution (1 litre) parfaitement limpide d'hydrate ferrique à l'état colloidal, au titre d'environ 5 millionièmes, formée par dissolution de FeCl_3 dans l'eau, a été additionnée d'un volume égal d'une solution de *carbonate acide de calcium* ou d'une solution de *sulfate de calcium*. Après peu d'instants, la flocculation a commencé, et le lendemain l'eau était absolument limpide, tandis que le fond du vase était couvert d'une boue jaunâtre, couleur d'ocre. Examinée dans le tube de 6 mètres, cette eau s'est montrée verte. Évaporée dans une cornue de platine, elle a laissé un résidu formé exclusivement de carbonate de calcium ou de sulfate de calcium sans trace de composé ferrique; le dépôt ocreux renfermait de 85 à 90 % d'hydrate ferrique, le restant étant du carbonate de calcium ou du sulfate de calcium.

Si l'on traite de même une solution étendue de chlorure ferrique par du carbonate neutre de calcium, la flocculation commence également dès les premiers instants, malgré la non-solubilité du carbonate de calcium, et l'eau se débarrasse absolument du composé ferrique.

Enfin, j'ajouterais qu'à ces degrés de dilution, les solutions de chlorure ferrique sont aussi précipitées par des sels solubles quelconques, parmi lesquels le sel marin a pour nous un intérêt parti-

culier ; mais il reste, dans ces cas, une trace de composé ferrique en solution ; on peut la déceler par l'emploi des réactifs et en déterminer la précipitation complète en quelques jours par le carbonate de calcium.

Il résulte donc de ce qui précède qu'il y a vraiment *incompatibilité* dans la présence des composés ferriques et des composés calciques dans l'eau. Une eau naturelle renfermant des composés ferriques ne pourra rester de couleur limoneuse ou jaunâtre si elle contient, en même temps des composés calciques, ce qui est généralement le cas. Alors elle se clarifiera en un temps relativement court et finira par devenir verte, ou bleue, selon le degré d'élimination des corps étrangers.

Remarquons encore que la précipitation complète des composés ferriques suppose que les composés calciques soient *en excès* ; dans le cas contraire, l'eau reste chargée d'un peu de fer et elle sera de teinte plus ou moins brune, sans vert et *a fortiori* sans bleu visible. Il est donc facile de comprendre que la présence de composés calciques met à jour, en tout ou en partie, la couleur propre de l'eau.

Les matières humiques, à leur tour, se trouvent entreprises par les composés calciques et précipitées pour la plus grande partie, sinon totalement.

En effet, de l'eau de tourbière, noir brunâtre comme du café, a été additionnée d'un volume égal d'une solution limpide de sulfate de calcium ou de carbonate acide de calcium. La flocculation ne s'est pas fait attendre, bien qu'elle ait progressé beaucoup plus lentement que celle des composés ferriques. Le lendemain, toute la matière humique était tombée au fond du vase, tandis qu'un *témoin* resté sans addition de composé calcique n'avait éprouvé aucun changement. Néanmoins, le liquide privé de matières humiques n'était pas absolument limpide : une matière d'un gris blanchâtre le troubloit encore, de manière à le faire paraître *opaque* quand on le regardait sur une épaisseur de 6 mètres. La matière de ce trouble était de nature organique, car le résidu de l'évaporation de l'eau a bruni nettement pendant la calcination. Le repos absolu du liquide favorise naturellement la précipitation de cette matière organique, mais si lentement qu'il est douteux que dans une eau naturelle, qui n'est jamais au repos complet, elle puisse s'achever. Le concours d'une substance précipitante autre que les composés calciques paraît donc

nécessaire. En fait, en ajoutant à cette eau troublée trois ou quatre gouttes d'une solution de chlorure ferrique par litre, ce qui représente environ deux millionièmes de composé ferrique, la flocculation reprend avec une activité telle que le liquide se trouve entièrement clarifié après une dizaine d'heures. Ce fait nous ramène au problème déjà traité de l'élimination des matières humiques par les composés ferriques.

Conclusions.

Les composés calciques des eaux naturelles n'ont pas de couleur propre et ne sont pas cause de la couleur verte observée le plus souvent dans les eaux calcareuses passant pour limpides. La couleur verte que l'on constate encore après l'élimination des matières colorées qui se trouvaient dans l'eau est la conséquence de la diffraction de la lumière par les particules invisibles que l'eau renferme toujours et dont on peut démontrer la réalité par un rayon lumineux intense.

Les composés calciques exercent une action puissante d'élimination sur les composés ferriques contenus dans l'eau. Conjointement avec ces derniers, ils provoquent également l'élimination des matières humiques qui altèrent si facilement la couleur propre de l'eau, et loin d'être des agents d'*altération*, ils sont, au contraire, les plus grands protecteurs du bleu de l'eau.

Si toutes les eaux calcareuses de la nature ne sont pas bleues, c'est qu'il se produit, chez un certain nombre, un état d'équilibre stationnaire entre l'action purifiante de leurs composés calciques et l'afflux perpétuel des composés humiques et ferriques qui auraient chacun pour résultat de faire disparaître la couleur bleue de l'eau sous l'épaisseur de leur teinte brune. La nuance bleue plus ou moins verdâtre que nous constatons peut nous renseigner sur le point où cet état d'équilibre entre les agents antagonistes se trouve fixé.

Sur la couleur du glycol éthylénique et de la glycérine.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique* [Classe des sciences], n° 12, pp. 1031-1040, 1907.)

Il y a quelques années déjà (*), je me suis assuré que nombre de substances regardées alors comme incolores, possédaient, au contraire, une coloration spéciale, caractéristique. Il a suffi, pour cela, de les observer sous une épaisseur plus grande que celle qui se trouve ordinairement en usage dans les manipulations courantes. L'histoire de ces substances rappelle donc celle de l'eau qui ne dévoile non plus sa belle couleur bleue qu'à la condition d'être contemplée en masse.

L'étude de la couleur des corps a un intérêt scientifique au même titre que celle de toute autre propriété de la matière, ne fût-ce que parce qu'elle dissipe l'erreur de jugement que l'on a involontairement commise quand on a fait des observations dans des conditions trop peu objectives. De plus, la connaissance de la couleur des corps peut faire saisir certaines relations intéressantes entre la composition ou la structure moléculaire des corps et leurs propriétés optiques. A cet égard, je rappellerai que les alcools se sont montrés d'autant plus bleus, sous grande épaisseur, que leur chaînon carboné était plus court. Leur analogie avec l'eau, démontrée déjà par leurs propriétés chimiques, trouve donc son expression aussi dans les propriétés physiques. L'alcool méthylique, $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$, le plus voisin de l'eau, est le plus bleu, tandis que l'alcool amylique, $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{OH}$, a une

(*) Sur la couleur des alcools comparée à la couleur de l'eau (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e série, t. XXXI, pp. 246-256, 1896), et Sur la couleur et le spectre lumineux de quelques corps organiques (*Ibid.*, t. XXXII, pp. 43-51, 1896).

nuance verte. Celle-ci provient de ce que les corps hydrocarbonés, C_nH_m , ne sont pas incolores, mais d'autant plus *jaunes* que le nombre d'atomes de carbone de leur molécule est plus grand (*). Le *jaune*, dû à la partie hydrocarbonée de la molécule d'alcool, s'associant avec le *bleu* propre au caractère *eau*, ou, d'une façon plus précise, au groupe OH, produit, dans notre œil, la sensation du *vert*.

La couleur d'un alcool répond donc à la structure de sa molécule.

Ce point étant établi, j'ai cherché à savoir si le groupe CO était aussi de nature à modifier la couleur des substances hydrocarbonées. Le résultat a été *négatif*; on peut le traduire en disant que le groupe CO n'est pas *chromogène*. Cette conclusion se trouve vérifiée par le fait que les acides organiques $C_nH_{2n}O_2$ ont fait voir la même couleur que les alcools; le groupe CO n'a donc pas d'effet plus marqué que le groupement hydrocarboné lui-même.

Enfin, il ne sera peut-être pas inutile de rappeler qu'au cours de ces recherches (**), j'ai pu constater que les groupes hydrocarbonés tels que CH_3 , C_2H_5 , etc., sont décelables par l'analyse spectrale quel que soit l'éther dans la composition duquel ils entrent. Ces groupes produisent, dans le spectre de la lumière qui a traversé les substances organiques passant pour incolores, des bandes d'absorption caractéristiques, dont la position est, à peu de chose près, indépendante de la composition intégrale du corps. En un mot, l'analyse spectrale d'un éther simple, mixte ou composé permet de reconnaître les groupes alkyles qu'il contient, comme elle découvre, instantanément, certains éléments dans les matières minérales.

* * *

Les recherches que je viens de rappeler sont restées inachevées par suite de la difficulté de se procurer les matières à utiliser, à la fois, en quantités suffisantes pour pouvoir être observées sous plusieurs mètres d'épaisseur et à un degré de pureté tel que leur couleur ne soit pas altérée.

Je me trouve néanmoins en état, aujourd'hui, d'apporter un léger

~ (*) *Loc. cit.*, t. XXXI, pp. 252 et suiv.

(**) Sur le spectre d'absorption de quelques corps organiques incolores. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXXIII, pp. 162-195, 1897.)

complément aux observations précédentes; celui-ci touche la question de savoir si l'accumulation de groupes chromogènes, par exemple de groupes — OH, dans une même molécule, exerce une influence sur l'intensité de la coloration du composé. Cette question est intéressante parce que, suivant la réponse positive ou négative qu'elle recevra, on saura si l'origine de la couleur se trouve vraiment dans les parties constituant la molécule, ou bien dans la molécule elle-même considérée comme un ensemble.

. A cet effet, j'ai comparé la couleur du glycol, $C_2H_4(OH)_2$, avec celle de l'alcool éthylique, $C_2H_5.OH$. Dans ces substances, le chaînon carboné a la même longueur C₂ et les corps ne diffèrent, en somme, que parce que l'un d'eux est *deux fois plus alcool que l'autre*, si l'on peut s'exprimer de la sorte. Si le glycol est vraiment plus bleu que l'alcool, toutes autres conditions restant égales, le rôle de *colorant* joué par le groupe OH sera établi et l'on devra lui reconnaître une influence *colligative*.

A l'occasion de cet examen, j'ai repris aussi, à titre de contrôle, les observations que j'avais faites antérieurement sur la glycérine, $C_3H_5(OH)_3$ (*). La matière dont je m'étais servi dans mes premières observations m'a paru laisser à désirer dans sa transparence; elle pouvait donc avoir conduit à une conclusion erronée. •

A la vérité, la glycérine n'est pas tout à fait comparable avec le glycol et encore moins avec l'alcool, puisque sa molécule renferme un atome de carbone de plus; mais il est quand même utile de l'examiner pour s'assurer si l'effet des trois groupes oxydryles OH l'emporte, ou non, sur celui du chaînon carboné.

* * *

L'examen des substances a eu lieu, comme dans mes observations antérieures, dans de longs tubes en verre enveloppés de papier noir et placés parallèlement pour faciliter les comparaisons.

Comme il s'agissait surtout de vérifier l'effet produit par les groupes OH, il fallait nécessairement prendre une disposition telle que la lumière traversât le même nombre de molécules de l'une et

(*) *Loc. cit.*, pp. 44-45, 1896.

de l'autre substance avant de pénétrer dans l'œil de l'observateur.

Pour cela, il suffit de donner aux tubes une longueur proportionnelle *au volume moléculaire* respectif des corps, c'est-à-dire au quotient du poids moléculaire par la densité. Ainsi, le tube rempli d'alcool doit, par exemple, avoir une longueur de 3^m75 et le tube du glycol 4^m96, les volumes moléculaires de ces substances étant respectivement 57.5 et 49.6. Pour la glycérine, il faut, de même, un tube de 7^m25, comme on peut le calculer.

Toutefois, ces dimensions théoriques ont dû être modifiées au cours des observations parce que l'expérience a montré l'impossibilité de préparer du glycol, ou de la glycérine, dans un état complètement sec, sans provoquer une altération de leur couleur propre.

Ce fait ayant une grande importance pour le problème qui nous occupe, je crois devoir entrer dans quelques détails à son sujet.

* * *

Je dois le glycol qui m'a servi à l'obligeance de M. S. Schwers, étudiant, qui a bien voulu préparer, pour ces observations, près de 1^{kg} de matière pure. Il me sera permis, en le remerciant encore, de rendre hommage à son habileté et à sa persévérance.

Le produit, parfaitement limpide, d'ailleurs, s'est montré *jaunâtre* et non *bleu*, dans le tube de 4^m96. Pour m'assurer si cette couleur jaunâtre était essentielle ou peut-être accidentelle, j'ai abandonné le glycol à la lumière du jour pendant plusieurs mois, puis je l'ai examiné à nouveau : je l'ai trouvé *plus foncé que d'abord*. On doit conclure de là que le glycol pur s'altère lentement, comme une foule de corps organiques, et qu'il se charge de matières brunes qui, à la vérité, ne se révèlent que sous une grande épaisseur de matière. Il est, dès lors, probable que le produit qui a été examiné d'abord était déjà en voie d'altération.

J'ai essayé de le débarrasser de ses matières brunes en le soumettant à une nouvelle distillation dans le vide; mais le résultat n'a pas répondu à mon attente. J'ai pensé alors pouvoir retenir les matières brunes par la filtration répétée sur du noir animal fraîchement caincé. L'effet produit a été désastreux : le glycol, quoique d'apparence bien limpide sous faible épaisseur, était devenu presque opaque sur l'épaisseur de 4^m96 à la suite de ce traitement. Je l'ai éclairé alors

fortement, après l'avoir retiré du tube, suivant la méthode que j'ai pratiquée déjà en 1899 (*) pour découvrir les parcelles ultramicroscopiques, et il a été facile de constater, dans ces conditions, la présence de légions de particules de charbon; celles-ci, qui provenaient évidemment du noir animal, ne se laissaient retenir par aucun filtre.

Les conditions étant telles, il fallait renoncer à la solution du problème posé. Me souvenant, cependant, de la facilité avec laquelle j'avais pu préparer, antérieurement, *de l'eau optiquement vide*, par la simple filtration sur une couche épaisse de noir animal, j'ai pensé à m'assurer si la présence d'un peu d'eau dans le glycol ne rendrait pas la filtration sur le noir efficace. Une objection se dressait, à la vérité, devant cette manière de faire : il était à craindre que l'addition de l'eau ne changeât la couleur propre du glycol; mais j'ai pu m'assurer que cette crainte était vaine. En effet, après avoir ajouté au glycol sec environ le cinquième de son volume d'eau, soit, en poids, près de 15 %, je l'ai examiné dans le tube de 4^m96. *Sa nuance n'avait pas changé d'une manière visible* (**), ce qui prouve que l'addition de l'eau ne modifie pas la couleur.

J'ai agité ensuite le liquide avec du noir animal récemment calciné, puis je l'ai filtré à plusieurs reprises au travers du noir. Cette fois, il est devenu bien limpide et il était *bleu* dans le tube de 4^m96. Ceci montre donc que la *couleur jaune-brun* vue d'abord était due à la présence accidentelle de matières étrangères que le noir animal retient, mais seulement en présence d'une certaine quantité d'eau.

J'ajouterais que la glycérine se comporte comme le glycol vis-à-vis du noir animal. De la glycérine distillée récemment dans le vide, avec le secours d'un courant de vapeur d'eau, puis desséchée autant que possible, s'est montrée *verdâtre* sous grande épaisseur, ainsi que je l'avais déjà constaté en 1899 (*loc. cit.*). En la traitant par le noir

(*) Voir : Sur la diffusion de la lumière par les solutions et Sur l'illumination de quelques verres. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* [Classe des sciences], 1899, p. 307, et 4900, pp. 1014 et suiv.) Malgré la date de ces travaux, l'ultramicroscopie passe, aujourd'hui, comme due exclusivement à Siedentopf et Zsigmondy, qui sont pourtant venus plus tard !

(**) Il est à remarquer que la quantité d'eau mêlée au glycol équivaleait à une épaisseur de 99 centimètres seulement ($\frac{4.96}{5}$) et que sous cette épaisseur la couleur de l'eau est à peine perceptible.

animal, on l'assombrît; mais si on l'additionne d'eau, à raison de $\frac{1}{3}$ environ de son volume, elle abandonne ses substances colorantes au noir animal.

J'ai tenu à m'assurer si l'alcool sec, lui-même (C_2H_5OH), se comporte comme le glycol ou la glycérine. En fait, de l'alcool distillé, qui était bleu sous une épaisseur de 5^m75 , est devenu jaune sombre après cinq filtrations sur du noir animal; il ne s'est clarifié, par filtration, qu'après avoir été mêlé d'eau; alors sa couleur a repartu dans toute sa pureté.

Cette question du rôle joué par l'eau dans l'absorption des matières colorantes par le noir animal demande à être élucidée, mais, pour ne pas nous écarter de notre sujet actuel, nous allons procéder à la comparaison de la couleur des liquides dont nous disposons.

* * *

Nous devons, tout d'abord, modifier les longueurs des tubes d'observation de manière à tenir compte de la proportion d'eau introduite dans le glycol et dans la glycérine.

On remarquera d'abord que puisque le glycol renferme le cinquième de son volume d'eau, on pourra assimiler le tube de 4^m96 à un tube de 5^m97 rempli de glycol sec, qui serait suivi d'un tube de 0^m99 rempli d'eau, car : $4^m96 : 5 = 0^m99$. Cette remarque servira de base pour la construction du tube à glycérine, ainsi que du tube à alcool.

Le volume moléculaire de la glycérine étant $92/1.27 = 72.5$, tandis que celui du glycol est $62/1.25 = 49.6$, on connaîtra l'épaisseur de glycérine à comparer avec 5^m97 de glycol (voir plus haut) par la relation

$$49.6 : 72.5 = 3.97 : x; \quad \text{d'où } x = 5^m80;$$

or, la glycérine ayant été additionnée d'eau à raison de $\frac{1}{3}$ de son volume, l'épaisseur 5^m80 devra être augmentée de $5^m80 : 5 = 1^m16$, de sorte que la longueur totale du tube à glycérine chargée d'eau qui contiendra, en tout, autant de molécules de $C_3H_5(OH)_3$ et de H_2O qu'un tube de 4^m95 de glycol chargé de la même proportion d'eau, sera, avec une approximation suffisante :

$$5^m80 + 1^m16 = 6^m96.$$

On calcule de même que le tube à alcool chargé d'eau, à comparer avec les précédents, devra mesurer 5^m60.

A côté de ces trois tubes, j'en ai placé un quatrième, de 2^m87 de long, destiné à recevoir de l'*eau pure*, afin de comparaison.

Passons, à présent, aux résultats des observations définitives.

Nous pouvons les énoncer en forme de conclusions de ces recherches :

1^o Dans les conditions réalisées, les quatre substances : *glycérine*, *glycol*, *alcool* et *eau*, sont *bleues*.

• Bien qu'une mesure *quantitative* de l'intensité de la couleur bleue ne soit pas possible, pour le moment, surtout par suite de l'incertitude qui règne, malgré tout, au regard de la *pureté absolue* des corps à comparer, on est frappé des faits suivants :

2^o L'alcool et l'eau donnent la même impression de *bleu*. Le ton *verdâtre* que j'avais vu lors de mes premières observations, en 1899, ne s'est pas manifesté cette fois; il est plus que probable qu'il devait son origine à une purification moins complète de l'alcool.

3^o Le glycol et la glycérine sont d'un bleu plus foncé que l'alcool; ils laissent passer moins de lumière que l'alcool ou l'eau. Une *estimation photométrique* faite par interposition de lames de verre enfumé entre les tubes et l'œil, permet de dire que le glycol est *moins transparent de moitié* environ que l'alcool. Ce résultat concorde avec le fait que la molécule de glycol contient deux fois autant de groupes OH que la molécule d'alcool.

4^o La transparence de la glycérine ne diffère pas beaucoup de celle du glycol, de sorte que l'effet des groupes OH ne se marque pas d'une manière simple. Ceci peut être dû, soit à un défaut de pureté de la glycérine employée, soit à cette circonstance que la molécule de glycérine étant plus riche en carbone que celle du glycol, ne souffre pas une comparaison immédiate.

En somme, il est établi que les corps carbonés qui renferment un ou plusieurs groupes OH ont, comme l'eau pure, une couleur bleue. L'intensité de cette couleur étant *en rapport* avec le nombre de ces groupes OH contenus dans les molécules, si elle ne lui est pas directement proportionnelle, on doit regarder l'origine des phénomènes de coloration des substances, ici reprises, comme en relation étroite avec la nature et le nombre des parties dont les molécules sont formées plutôt qu'avec la nature de la molécule considérée dans

Note complémentaire sur l'origine des nuances vertes des eaux de la nature.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique* [Classe des sciences], n° 3, pp. 262-272, 1908.)

J'ai montré, il y a quelques années (*), que la dissolution des sels de calcium dans l'eau, en particulier celle du *sulfate* ou du *carbonate acide*, ne change en rien la couleur bleue, propre du liquide. L'origine des nuances vertes des eaux de la nature ne doit donc pas être cherchée dans la présence des composés calciques, comme le fait d'Aufsess, dans son travail sur la coloration des lacs (**). D'après mes expériences, les sels calciques blancs ne font virer au *vert* la couleur bleue de l'eau que s'ils forment une solution qui n'est pas *optiquement vide*. Alors il y a diffraction de la lumière sur les fines particules suspendues dans le liquide et il se produit des tons jaunes ou bruns, plus ou moins foncés, suivant l'épaisseur du trouble, qui, par leur combinaison avec le bleu, engendrent diverses nuances de vert pour l'œil de l'observateur. Ce phénomène est évidemment indépendant de la couleur propre des sels dissous, ainsi que de leur espèce chimique.

J'ai fait voir, en outre, que la présence des sels calciques dans l'eau, loin de modifier le *bleu* de l'eau, le protège, au contraire, contre les altérations provoquées par les substances colorées naturelles qui se rencontrent le plus fréquemment. Elle détermine, en effet,

(*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique* (Classe des sciences), pp. 300, 309, 1905.

(**) *Archives des sciences physiques et naturelles*, t. XVII, p. 498, 1904.

l'élimination continue des *combinaisons ferriques* et des *matières humiques* à la présence desquelles sont dues nécessairement les couleurs foncées, jaunes ou brunes, des eaux naturelles.

En résumé, à mon avis, les nuances qui diffèrent du bleu auraient une double cause. D'une part, elles seraient la conséquence de la présence de matières colorées par elles-mêmes, et, d'autre part, elles seraient dues à la présence, dans l'eau, d'un trouble d'une finesse telle que la diffraction lumineuse puisse se produire. On sait que celle-ci n'a lieu que si les dimensions des particules du trouble sont de l'ordre de grandeur des ondes lumineuses. Il est bien entendu que la puissance relative de ces deux causes sera en rapport avec les circonstances locales : si elles manquent toutes deux, ou si au moins elles se trouvent fortement atténuees, la couleur bleue de l'eau apparaîtra avec plus ou moins de pureté.

Bien que cette théorie, si simple, se trouve basée sur des observations et des expériences nombreuses, elle n'a pas eu la bonne fortune de rallier tous les savants. Ainsi, par exemple, le Dr F.-E. Bourcart, dans son beau travail sur les lacs alpins suisses (*), reconnaît comme seule cause des *nuances vertes* la présence dans l'eau de substances colorées, jaunes ou brunes, principalement des *matières humiques*. Il attribue à une « erreur d'expérience » la conclusion que j'ai tirée de mes recherches au regard du rôle joué par le trouble de l'eau. Il objecte que le trouble des liquides que j'ai manipulés n'a pas rendu l'eau verte à la suite d'un phénomène de diffraction, mais simplement parce qu'il était formé de *matières organiques* qu'il assimile, gratuitement, je dois le dire, à des *matières humiques* quant à leur couleur. Son objection se base sur ce que j'aurais observé que le résidu blanc de l'évaporation de l'eau renfermait des matières organiques, puisque, pendant la calcination à laquelle je l'ai soumis, il a perdu, pendant un instant, de sa blancheur. « C'est, sans doute, à ces dernières (aux matières organiques), dit M. Bourcart, qu'il faut attribuer la teinte verte des liqueurs mentionnées, d'autant plus que l'auteur reconnaît lui-même l'extrême puissance colorante des matières humiques. »

Mon intention première avait été de montrer la méprise de .

(*) Genève, chez Georg et Cie, 1906.

M. Bourcart dès le moment où j'ai pris connaissance de son travail et d'empêcher, de la sorte, qu'une erreur ne s'accréditât. Mais j'ai cru cependant préférable d'examiner plus complètement la question et de contrôler, par des expériences nouvelles, la valeur de la proposition qui a suggéré, en somme, l'objection préappelée.

On s'en souvient, lorsque Soret et Hagenbach eurent fait voir que la lumière des lacs est polarisée, on a attribué tous les phénomènes de coloration des eaux à la diffraction. La raison du bleu de l'eau était ramenée à celle qui était admise alors pour le bleu du ciel. Les recherches que j'ai faites m'ont montré alors que l'on avait été trop loin et que la couleur bleue de l'eau n'avait pas la diffraction pour origine; celle-ci pouvait, tout au plus, donner des teintes jaunes ou brunes à la lumière transmise, teintes qui devaient coopérer avec celles des matières brunes naturelles, à l'altération du bleu, voire à sa suppression.

Plus récemment, M. d'Aufsess a étudié spectro-photométriquement la couleur des lacs, et il est arrivé à conclure « qu'on ne peut assimiler en aucun cas la couleur de l'eau à la couleur d'un milieu trouble (*) ». La *diffraction* est donc complètement remerciée et nous nous trouvons à l'opposite de l'explication première. J'ai tenu à m'assurer si, cette fois encore, on n'a pas trop versé dans l'absolu et si la vérité ne se trouve pas entre les opinions extrêmes. La réalisation des expériences projetées à ce propos a tardé plus que je ne l'eusse voulu, pour des raisons étrangères à notre sujet, et force me fut de remettre jusqu'en ce moment les observations que je désire présenter à M. Bourcart, en même temps que la relation des faits qui établissent que vraiment on ne peut dénier toute influence à la diffraction dans le phénomène de la coloration des eaux.

M. Bourcart s'est mépris quand il a pensé que les matières organiques, dont j'ai signalé la présence lors de la calcination des sels calciques retirés de l'eau à la suite de l'évaporation, se trouvaient dans le liquide *au moment de l'observation de la couleur des solutions*. J'avais formé les sels de calcium, au sein d'eau optiquement vide, à l'aide de chaux résultant de la calcination, dans le moment même, de spath d'Islande. Il ne pouvait donc être question alors de matières

(*) *Loc. cit.*, p. 196.

organiques; mais celles-ci se sont introduites dans l'eau, après la constatation de la couleur, pendant les manipulations qui ont précédé et accompagné l'évaporation entreprise pour mettre à nu et pour reconnaître la nature du trouble de l'eau. On sait depuis longtemps qu'il n'est pas possible de transvaser de l'eau dans un air renfermant des matières organiques sans que celles-ci ne se trouvent en partie entraînées. Tyndall nous a déjà instruits à ce sujet. Les vestiges de matières organiques, dont j'avais constaté la présence *après l'évaporation*, qui a duré près d'une journée entière, sont un accident postérieur au moment de l'observation et, par conséquent, sans influence sur celle-ci. Au surplus, il a été établi par mes expériences que le trouble ultramicroscopique de l'eau ne pouvait être formé que de silice.

Il y a plus. L'objection de M. Bourcart postule que la présence des matières organiques dans l'eau entraînerait toujours l'apparition d'une couleur brunâtre. Ceci est inexact. Une solution de sucre blanc, même concentrée, est d'un bleu plus accusé que l'eau pure^(*); il en est de même pour la plupart des corps organiques blancs. Seules, des substances de la nature des matières humiques sont en état d'altérer la couleur bleue de l'eau lorsqu'elles-mêmes se trouvent présentes en quantités infinitésimales. Il est bien évident qu'il ne s'agit de rien de semblable dans les matières organiques qu'un liquide peut enlever à l'air atmosphérique.

Je crois donc ne pas devoir m'arrêter plus longtemps devant l'objection de M. Bourcart, et je passe à l'examen de la conclusion de M. d'Aufsess, rappelée ci-dessus.

Cette conclusion est tirée, en somme, de ce qu'il n'a pas été possible de constater *un rapport simple entre le degré de trouble d'une eau et sa couleur*: telle eau est bleue, bien que moins limpide qu'une autre qui est verte; en outre, les observations spectro-photométriques montrent que la courbe exprimant l'absorption de la lumière par les liquides troubles, pour chaque région du spectre, n'est superposable à celle d'aucune eau naturelle.

(*) Voir mes Recherches sur la couleur de quelques corps organiques. *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e série, t. XXXI, p. 43. 1896, et t. XXXIII, p. 165, 1897.)

Avant d'accepter la conclusion de M. d'Aufsess, il importe donc de s'assurer si les phénomènes de coloration engendrés par la diffraction sont en rapport simple avec l'état de trouble qu'on peut produire dans une eau. Si ce n'était pas le cas, on devrait nécessairement envisager la *transparence* d'une eau comme un facteur indépendant, dans une certaine mesure, de la couleur, c'est-à-dire ne pas s'attendre à rencontrer toujours la couleur bleue dans les eaux les plus limpides et les nuances vertes dans les eaux troubles.

A cet effet, j'ai repris l'examen de la couleur de l'eau chargée d'un trouble ultramicroscopique et j'ai cherché les conditions dans lesquelles la lumière transmise donne le mieux les nuances verdâtres avec le bleu de l'eau.

Comme dans mes observations antérieures, j'ai opéré à l'aide de tubes de 6 mètres de long, placés parallèlement, afin de faciliter les comparaisons.

L'un des tubes était rempli, à demeure, d'eau pure optiquement vidé; sa couleur était bleue et devait servir de *témoin*.

Pour m'assurer si les tons jaunes ou bruns, dus à la diffraction, sont en relation avec la transparence de l'eau, j'ai rempli un autre tube d'eau additionnée de quelques milligrammes de *silice ultrafine*. Celle-ci avait été obtenue par la calcination de l'acide silicique précipité. Elle a été débarrassée de ses particules les plus grosses par l'évaporation. Je n'ai recueilli que les particules auxquelles il fallait près d'une demi-journée pour tomber, dans l'eau, d'une hauteur de 2 centimètres.

Le trouble du liquide n'était pas visible dans les conditions ordinaires; il a été néanmoins suffisant pour empêcher complètement le passage de la lumière par le tube de 6 mètres; celui-ci paraissait donc contenir un liquide noir. Avec le temps, la silice suspendue dans l'eau se déposa peu à peu et la lumière put traverser le tube, mais les premières lueurs visibles n'ont été ni brunes, ni jaunes, ni même glauques; elles ont été, dès l'abord, de la couleur bleue de l'eau, avec cette seule différence que l'intensité de la lumière était fortement diminuée.

Cette expérience montre que les tons brunâtres dus à la diffraction ne se produisent pas à l'aide de chaque trouble, alors même que celui-ci est de grande finesse; elle montre aussi que la couleur bleue peut s'observer dans une eau troublée au point de compromettre la transparence.

En vue de m'assurer si l'espèce de trouble joue un rôle dans ce phénomène, j'ai répété cette expérience en remplaçant la silice par le trouble produit en mêlant une solution alcoolique de mastic avec de l'eau. Le titre de ce trouble était d'environ 5 centigrammes de mastic par litre d'eau. A ce degré, l'eau a paru *opaque* dans le tube de 6 mètres.

Le repos, même prolongé, n'amenant aucun changement, j'ai dilué le liquide de plus en plus, à l'aide d'eau pure, et j'ai examiné successivement chaque dilution.

Les premières lueurs qui ont pu passer par le tube ont paru d'un brun extrêmement sombre; puis elles ont passé par des tons de plus en plus clairs, mais dans aucun cas, pas même à l'origine, il n'a apparu une nuance verte exempte de bleu. On a pu constater du *bleu verdâtre* ou du *vert bleuâtre*, mais jamais la nuance verte, pure, bien connue, de certains lacs.

J'ai varié les conditions de ces observations en ne mêlant plus le trouble de mastic avec l'eau pure, mais en superposant au tube contenant l'eau pure des couches de trouble de mastic d'épaisseurs de plus en plus faibles, correspondant aux titres précédents.

Les résultats ont été les mêmes.

Il semble résulter de ces dernières observations que le trouble de mastic n'est pas tout à fait dans les conditions optiques du trouble de silice. Si, comme celui-ci, le trouble de mastic assombrit surtout l'eau, il permet cependant à la diffraction de se faire et d'engendrer des tons en état de donner du *vert* avec le bleu de l'eau.

Il est possible qu'un trouble de mastic renferme des particules de deux ordres de grandeur, tandis que la silice que j'ai employée n'en renfermait que d'un ordre, ensuite de la lévigation à laquelle elle avait été soumise.

Pour vérifier l'influence de la grandeur des particules sur la diffraction, j'ai préparé des solutions *colloïdales* d'alumine et de silice, parfaitement privées de toutes particules visibles dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire paraissant tout à fait transparentes.

Ces solutions représentaient, certainement, des milieux troubles, dont les particules étaient d'une ténuité extrême, mais cependant réelle, car on sait que ces solutions colloïdales sont loin d'être optiquement vides. Si on les éclaire au moyen d'un rayon de lumière intense, elles s'illuminent sur le passage de ce rayon en laissant voir une traînée estompée. L'homogénéité de celle-ci est une grande pré-

somption en faveur de la *similarité* ou peut-être de l'*égalité* des particules en suspension. On peut donc s'attendre à des résultats plus simples.

La solution colloïdale d'alumine a été préparée en dissolvant de l'hydrate absolument exempt de composés ferriques dans du chlorure d'aluminium (*) et en soumettant ensuite la solution à la dialyse, comme Graham l'a fait connaître, jusqu'à disparition presque complète de la réaction du chlore. L'acide silicique a été préparé de même, en soumettant à la dialyse une solution de silicate de sodium additionnée d'acide chlorhydrique. Cette préparation a duré près de deux mois.

Les solutions ont été finalement filtrées. Elles étaient absolument limpides à l'observation immédiate. La solution d'alumine titrait 4°57 par litre et la solution d'acide silicique 0°72.

Vidées dans les tubes de 6 mètres, ces solutions ont fait voir, l'une et l'autre, une couleur brun foncé, un peu rougeâtre. Le spectre de cette lumière était réduit à une lueur dans la région rouge : il y avait donc assombrissement général avec absorption complète des ondes courtes.

J'ai alors dilué de plus en plus les deux liquides à l'aide d'eau optiquement vide. A mesure des progrès de la dilution ont apparu, cette fois, avec netteté, les nuances *jaunâtres*, *jaune-vert*, *vertes*, *vert bleuâtre* et, finalement, les nuances *bleues* quand la dilution fut suffisamment forte.

Les spectres correspondant à ces diverses nuances étaient de plus en plus lumineux et de plus en plus étendus vers la région des ondes courtes. Pour ces deux liquides, la transparence s'est donc montrée en relation simple avec les teintes vertes et bleues.

Conclusions.

Les observations précédentes font voir que les nuances vertes, peuvent se produire, dans l'eau, à la suite de la diffraction de la lumière sur les particules en suspension dans le liquide, et cela en .

(*) Pour me procurer le chlorure d'aluminium exempt de fer et ensuite l'hydrate d'aluminium, j'ai traité une solution concentrée de chlorure, déjà pure, par un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Le chlorure d'aluminium se précipite, tandis que le chlorure de fer est soluble dans l'acide chlorhydrique.

dehors de la présence de toute matière colorante, minérale ou organique.

Il est aussi exagéré d'attribuer l'origine des nuances vertes des eaux, exclusivement, à la présence de *matières humiques* ou de *composés ferriques* que de la chercher dans la seule présence de *sels calciques*.

Il est établi, en outre, qu'il n'y a pas nécessairement de rapport simple entre la coloration due à la diffraction et le plus ou moins de transparence de l'eau.

Suivant la nature physique du trouble, l'opacité d'un liquide s'efface graduellement sans que les couleurs dues à la diffraction apparaissent, ou bien la transparence parcourt, pour se rétablir, l'échelle des tons à grande longueur d'ondes.

Entre ces cas extrêmes qui ont été réalisés dans les expériences précédentes, on conçoit tous les intermédiaires possibles. Il n'est donc pas juste d'invoquer le défaut relatif de transparence de certaines eaux bleues naturelles contre la théorie physique des nuances vertes ; il serait plus exact de dire que l'on observe, dans les eaux naturelles, précisément ce que les expériences de laboratoire nous ont montré et qu'il y a donc parallélisme complet entre l'enseignement des unes et des autres.